This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

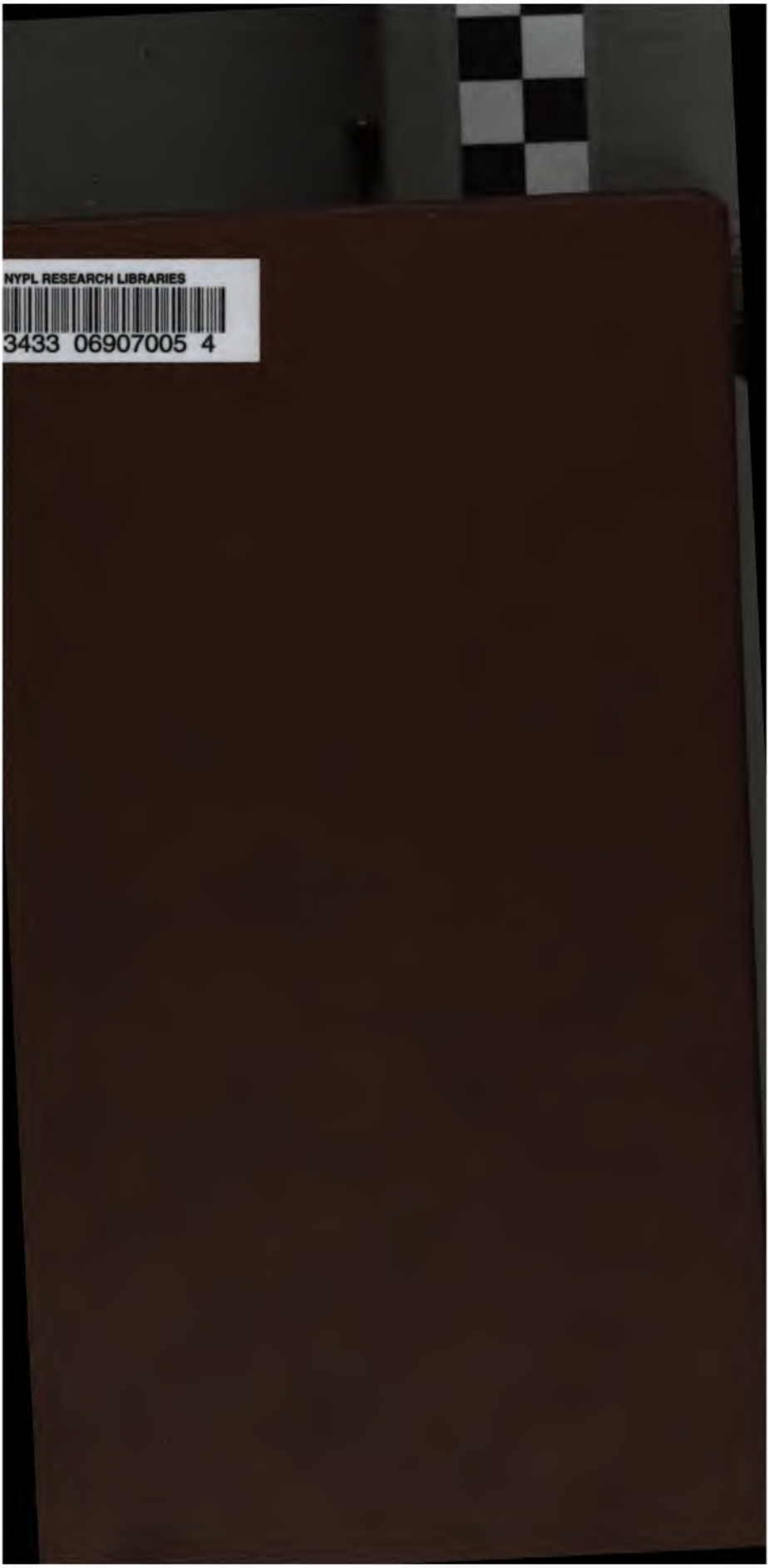
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

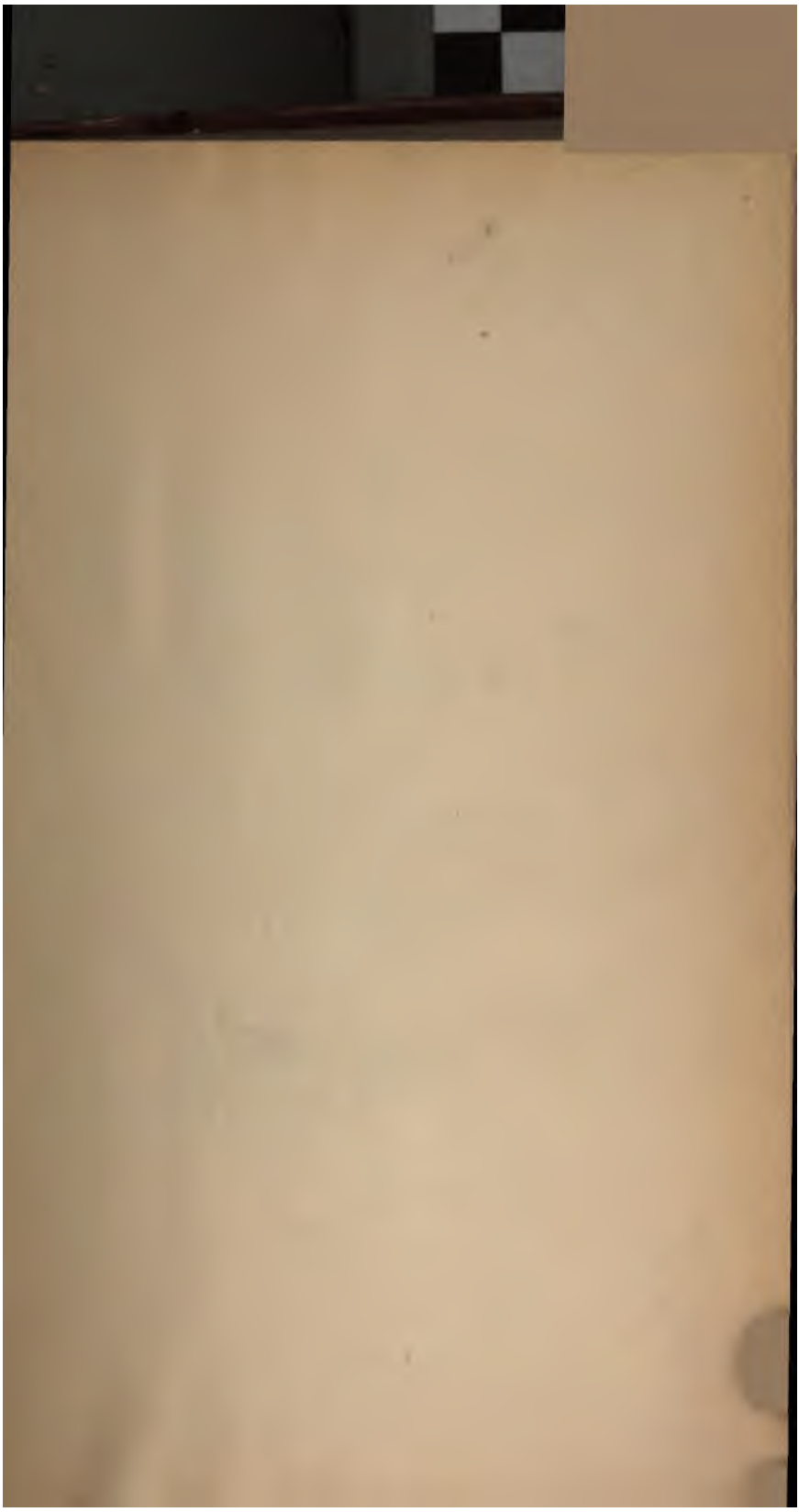
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


NYPL RESEARCH LIBRARIES
3433 06907005 4



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1847.

DRITTER BAND.

NEBST DREI LITHOGRAPHISCHEN TAFELN.

LEIPZIG 1847.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

ZWEI UND VIERZIGSTER BAND.

NEBST DREI LITHOGRAPHISCHEN TAFELN.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BUNSEN, GÖPPERT, HEINTZ, HERMANN, KERNDT, KERSTEN, MULDER, NENDTVICH, PLAYFAIR, WILLE.

LEIPZIG 1847.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

Inhalt des zwei und vierzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Einige Zersetzungsproducte, welche die fetten Oele mit Schwefel liefern. Von Thomas Anderson 1
II. Ueber die Farbstoffe des Krapps. Von Dr. Schunck . . . 13
III. Ueber die gallertartigen Stoffe der Vegetabilien. Von E. Frémy 18
IV. Ueber den Einfluss der fetten, in den Pflanzen abgeschiedenen Substanzen auf die Mästung der Herbivoren. Von Payen . . 22
V. Ueber die Holzfaser und über einige mit derselben isomere Producte: Papyrin, Pektin u. s. w. Von Poumarède u. Figuier 25
VI. Ueber die Darstellung der Hippursäure. Von Wilh. Gregory 40
VII. Ueber die Einwirkung einer Mischung von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali auf Farbstoffe. Von Johann Mercer . . 43
VIII. Ueber die Einwirkung des Chlors auf eine wässerige Cyanquecksilberlösung unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen. Von Julius Bouis 45
IX. Vermischte Notizen. Vom Prof. Dr. Göppert.
1) Künstliche Kohlenbildung auf nassem Wege 56
2) Aufbewahrung der Kartoffeln 58
3) Coniferenzapfen aus der Braunkohle 59
4) Meteorsteinfall 59
X. Berichtigung. 63
Literatur 64

Zweites Heft.

XI. Ueber das Aequivalent des Titans. Von Isidor Pierre . . 65
XII. Ueber eine neue Chlorverbindung des Titans und einige andere Verbindungen dieses Metalles. Von Ebelmen 70
XIII. Ueber die Krystallform und chemische Zusammensetzung der natürlichen und künstlichen Verbindungen des Wolframmetalles. Von Dr. Th. Kerndt 81
Ueber die Krystallformen und die chemische Zusammensetzung des wolframsauren Bleioxydes 113
XIV Ueber die wolframsauren Salze. Von August Laurent . 116
XV. Bemerkungen zu H. Rose's Urtheil über das Ilmenium. Von R. Hermann 129
XVI. Ueber die Trennung des Nickels vom Kobalt. Von H. Rose 136
XVII. Auffindung *eines Sodagehaltes in* der rohen Pottasche . . 137
XVIII. Ueber die Zusammensetzung des künstlichen Aventurins aus *der Glasfabrik von Bigaglia in Venedig.* Von C. Kersten . 138

Seite

XIX. Ueber die quantitative Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile in den organischen Körpern und namentlich die Bestimmung der Phosphorsäure in denselben betreffend 139
XX. Ueber die Zusammensetzung des Ytterotantals von Ytterby in Schweden und über die Natur der in demselben enthaltenen metallischen Säure. Von H. Rose 143
Literatur 144

Drittes und viertes Heft.

XXI. Untersuchungen über den Process der englischen Roheisenbereitung. Von R. Bunsen und L. Playfair.
I. Fundamentaluntersuchungen 145
XXII. Chemische Analysen einiger nickelhaltiger Hüttenproducte, ausgeführt von G. F. Wille zu Schwarzenfels 189
XXIII. Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure. Von Leonhard Doveri 194
XXIV. Ueber die Bestimmung der Magnesia durch phosphorsaures Natron und die der Phosphorsäure durch Magnesia 206
XXV. Ueber die Schwefelphosphorsäure und das Phosphoroxychlorür. Von Adolph Wurtz 209
XXVI. Ueber den rothen Schneefall mit Föhn im Pusterthale in Tyrol am 31sten März dieses Jahres, dessen Eigenthümlichkeit und sehr merkwürdigen Anschluss an die atlantischen Staubmeteore. Von Ehrenberg 217
XXVII. Ueber das Terpentinöl. Von A. Cailliot 233
XXVIII. Ueber die Amide des Naphtalidams. Von Lesbos . . 244
XXIX. Ueber die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure. Von Carl Wetherill aus Philadelphia 247
XXX. Ueber die Chrysamminsäure. Briefliche Mittheilung des Herrn Mulder 250
XXXI. Einige Bemerkungen über das specifische Gewicht des Samarskits (Uranotantals). Von H. Rose 252
XXXII. Neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs 255
XXXIII. Verunreinigung des Jods 256

Fünftes und sechstes Heft.

XXXIV. Untersuchungen über den Process der englischen Roheisenbereitung. Von R. Bunsen und L. Playfair. (Fortsetzung.)
II. Theorie der mit Steinkohlen und erhitzter Luft betriebenen Eisenhohöfen 257
XXXV. Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala. Von J. Fritzsche. (Fortsetzung.) 275
XXXVI. Ueber die Einwirkung des Jods auf das xanthogensaure Kali und auf einige analoge Salze der anderen Alkoholreihen. Von P. Desains 292
XXXVII. Neue Verbindungen, erhalten durch die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist. Von Julius Bouis 301
XXXVIII. Ueber die Zersetzung der Valeriansäure durch den galvanischen Strom. Von H. Kolbe, Ph. Dr. 311
XXXIX. Ueber die chemische Zusammensetzung der Metacetonsäure und einiger von derselben abgeleiteter Körper. Von E. Frankland und H. Kolbe, Ph. Dr. 313
XL. Analysen der Asche von rohem braunem Zucker und der *Melasse. Von Thomas* Richardson 319

Seite

XLI. Analysen der Asche des Orangenbaumes *(Citrus Aurantium)*. Von Thomas Rowney und Henry Blow 322
XLII. Ueber das Aequivalent des Selens und der selenigen Säure. Von F. Sack 329
XLIII. Ueber die Schwefelsäuren. Von Jacquelain 338
XLIV. Ueber die Reinigung der Schwefelsäure und über Destillation im Allgemeinen. Von Lembert in Lyon 341
XLV. Ueber eine vortheilhafte Methode, das Jod selbst aus den verdünntesten Lösungen zu gewinnen. Von J. Persoz . . . 346
XLVI. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Von C. Claus.
I. Ueber das Verhalten des Iridiumchlorides zu dem salpetersauren Silberoxyde 348
II. Ueber die Einwirkungen der schwefligen Säure und des schwefligsauren Kali's auf die Chloride und Doppelverbindungen einiger Platinmetalle 351
XLVII. Ungarns Steinkohlen in chemisch-technischer Beziehung. Von C. M. Nendtvich in Pesth. (Fortsetzung.)
IV. Die Braunkohle von Brennberg 365
XLVIII. Ueber die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die Sauerstoffsäuren. Von Ch. Leconte 379
XLIX. Ueber ein neues Reagens für Ozon. Aus einem Briefe von Schönbein an Faraday 383
L. Entwässerung des ersten Schwefelsäurehydrats. Von Ch. Barreswill 384

Siebentes und achtes Heft.

LI. Ueber den Process der englischen Roheisenbereitung. Von R. Bunsen und L. Playfair. (Schluss.)
III. Anwendung der Gichtgase zu technischen Zwecken . . 385
LII. Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs. Von W. Heintz 401
LIII. Ueber das Blut. Von Ch. Bonnet 413
LIV. Ueber eine analytische Eigenschaft der geistigen und Milchsäure-Gährung und ihre Anwendung zur Kenntniss der Zuckerarten. Von Dubrunfaut 418
LV. Ueber Glucose. Von Dubrunfaut 425
LVI. Bemerkungen über die Abhandlung von Poumarède u. Figuier »über die Holzfaser« 428
LVII. Ueber das Braunauer und das Seeläsgen'sche Meteoreisen . 428
LVIII. Ueber molybdänsaures Bleioxyd. Von John Brown . . 432
LIX. Ueber die Mitwirkung des Kali's und Natrons bei der Bildung de hydraulischen Kalkes, des Cementes und im Allgemeinen der auf nassem Wege entstandenen Mineralarten. Von Fr. Kuhlmann 436
LX. Das Gewicht der Atmosphäre 449
LXI. Mineralanalysen.
1) Vorkommen des Tantalits in der Umgegend von Limoges 451
2) Ein neues Mineral, aus phosphorsaurem Eisenoxyd, Manganoxydul und Natron bestehend 452
3) Ein neues Kupfermineral 453
4) Ein neues titanhaltiges Mineral, Enceladit 453
5) Hornblende von Kimito 454
6) Wasserhaltiges Thonerdesilicat von Montmorillon in Frankreich. Von Damour und Salvétat 454
7) Analysen des Phosphorochalcits, Ehlits und eines natürlichen Bleioxyd-Chlorbleies 457

Seite
8) Analysen verschiedener Mineralien 458
9) Analyse von Meteoreisen 458
LXII. Ueber die Zusammensetzung des Gentianins 458
LXIII. Analysen von Mineralwässern.
1) Mineralwasser zu Liebenstein in Sachsen-Meiningen . . 461
2) Eisenquelle von Casséjouls (Depart. Aveyron) 462
3) Bitterwasser von Friedrichshall bei Hildburghausen . . 463
4) Kochsalzhaltige Quellen von Astros 463
5) Mutterlauge auf der Saline zu Sassendorf bei Soest . . 464
6) Mutterlauge der Pyrmonter Saline 464
7) Salzsoole zu Hallein 464
8) Mineralquelle von Rieumajou (Dep. L'Hérault) bei Salvétat (Arr. St. Pérès) 465
9) Mineralquelle bei Mühlhausen 466
10) Mineralquelle zu Kostreiniz in der untern Steiermark . . 466
11) Mineralwasser von Weissenburg im Canton Bern . . . 467
12) Königsbrunnen von Bath 467
13) Wasser der Mofetta di S. Quirico 468
14) Therme von Vogtsburg am Kaiserstuhl (Breisgau) . . . 468
LXIV. Ueber die Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins 469
LXV. Die Schleimsäure und ihre Salze. Von R. Hagen . . . 470
Literatur 472

I.

Einige Zersetzungsproducte, welche die fetten Oele mit Schwefel liefern.

Von

Thomas Anderson.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Zahlreiche Versuche haben es zur Genüge bewiesen, dass die Zersetzungsproducte der organischen Substanzen, je nach den Umständen, unter welchen die Zersetzung vor sich ging, und nach der Natur der Agentien, unter deren Mitwirkung sich die Producte bildeten, verschieden sind. Untersuchen wir z. B. die Einwirkung der Wärme allein, so finden wir, dass sie eine Reihe von Zersetzungen hervorbringt, die durch Kohlensäureentwickelung charakterisirt sind. Die Kohlensäure bildet sich aus einem Theile des Kohlenstoffs der Substanz mit dem ganzen Sauerstoff oder einem Theile desselben. Diese Wirkung wird durch die Gegenwart von Basen begünstigt, welche selbst dann die Kohlensäureentwickelung bedingen, wenn die Wärme allein keine Zersetzung hervorbringt.

Säuren andererseits üben einen ganz entgegengesetzten Einfluss aus; sie verhindern ohne Ausnahme die Kohlensäurebildung und bewirken, dass der Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff der Substanz verbindet, worauf die Ausscheidung eines oder mehrerer Atome Wasser erfolgt, welches letztere gemeinlich nicht fertig in der Substanz gebildet ist.

Bei diesen Beispielen von Zersetzung geht dieselbe auf Kosten der bildenden Atome der Verbindung vor sich; die hinzutretenden Substanzen bedingen die Oxydation, in dem einen Falle die eines Theils des Kohlenstoffes, in dem andern des Wasserstoffes.

Sodann giebt es noch eine andere Classe von Agentien, die ausserdem, dass sie die eine oder mehrere Substanzen ausscheiden, *zu gleicher Zeit eine Verbindung* mit den zurückbleibenden

Atomen eingehen und von der ursprünglichen Substanz abgeleitete Körper bilden. Von dieser Classe sind am besten untersucht: Chlor, Brom, Salpetersäure und Ammoniak; die drei ersteren üben ihre Einwirkung auf den Wasserstoff der Substanz, das letztere auf den Sauerstoff derselben aus und bilden Verbindungen, die nicht allein vom rein chemischen Standpuncte aus, sondern auch weil ihre vollständige Untersuchung Licht über die Frage der atomistischen Zusammensetzung der Körper zu verbreiten scheint, von dem höchsten Interesse sind. Der hauptsächlichste Zweck der Untersuchungen der organischen Chemie ist in diesem Augenblicke, die Beziehungen zwischen den einzelnen Atomen zu den Molecülen der Verbindung zu entdecken; auf diese Weise nur ist es möglich, zu klaren Ansichten darüber zu gelangen, wie die Elementaratome in einem zusammengesetzten Molecüle gruppirt sind. Alle unsere Kenntniss, die wir in dieser Beziehung besitzen, verdanken wir der Untersuchung von Producten, die durch Einwirkung verschiedener Agentien auf organische Substanzen entstehen; es ist klar, dass in dem Maasse, als wir die Umstände abändern und neue Gesichtspuncte für diese Reactionen erhalten, wir zu einem bestimmteren Resultate gelangen werden.

Betrachtungen dieser Art veranlassten mich, zu untersuchen, wie der Schwefel im freien Zustande auf organische Substanzen einwirke. Dieser Gegenstand war bis heute noch gar nicht bearbeitet, mit Ausnahme der merkwürdigen Untersuchungen von Zeise über die gleichzeitige Einwirkung des Ammoniaks und des Schwefels auf das Aceton. Die von mir erhaltenen Resultate sind in Folgendem enthalten und nur als der Anfang einer Untersuchung zu betrachten, deren Vollendung sich mancherlei Schwierigkeiten entgegenstellten.

Ich begann diese Untersuchungen damit, die Einwirkung des Schwefels auf einige einfachere organische Verbindungen zu prüfen, in der Hoffnung, zu Resultaten von entsprechender Einfachheit zu gelangen. Meine Hoffnungen aber wurden getäuscht und ich war genöthigt, zu den fetten Oelen meine Zuflucht zu nehmen, mit welchen der Schwefel eine seit langer Zeit bekannte Verbindung eingeht; das Product, welches man durch Erhitzen von Olivenöl mit Schwefel, bis sich eine gleichförmige, balsamähnliche Substanz bildet, erhält, wird in der Medicin von den *älteren Aerzten unter dem* Namen *Schwefelbalsam* angewendet.

Die Erscheinungen, welche man während der gegenseitigen Einwirkung des Schwefels und der fetten Oele bemerkt, sind folgende: Bei der ersten Einwirkung der Hitze schmilzt der Schwefel zu einer Schicht, die sich unter dem Oele befindet; durch gesteigerte Temperatur wird er langsam aufgelöst und es bildet sich eine klebrige, dicke Flüssigkeit von dunkelrother Farbe. Nähert sich die Temperatur dem Puncte, bei welchem das Oel für sich eine Zersetzung erleidet, so wird die Einwirkung äusserst heftig und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas in solcher Menge, dass die klebrige Masse sich aufbläht und ein vielmal grösseres Volumen einnimmt als vorher. Wenn man jetzt die Mischung erkalten lässt, so gesteht sie zu einer zähen, klebrigen Masse, die fest an den Fingern klebt und von unangenehm schwefligem Geruch ist; wird das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt, so geht das Schäumen und die Schwefelwasserstoffentwickelung fort und es geht zu gleicher Zeit ein Oel von eigenthümlich widrigem Geruch, der dem Knoblauch ähnlich, aber noch weit unangenehmer ist, in die Vorlage über.

Bei Untersuchung der Producte dieser Einwirkung war das Erste und Wesentlichste, die Zusammensetzung des Oeles zu bestimmen. Um dieses zu thun, war es erforderlich, die Einwirkung des Schwefels auf einen jeden der bildenden Bestandtheile des Oeles zu prüfen. Ich begann zu diesem Zwecke mit der Stearinsäure, die man leicht im reinen Zustande erhalten kann; der Versuch aber zeigte, dass aus derselben kein eigenthümliches Product entstand; denn wenn dieselbe mit der Hälfte ihres Gewichts an Schwefel gemischt und destillirt wurde, so entwickelten sich nur Spuren von Schwefelwasserstoffgas und die Producte waren von gleicher Beschaffenheit wie die, welche man aus der ungemischten Säure erhielt. Die widrig riechenden Oele mussten also entweder von der Oelsäure oder von dem Glycerin des Oeles herrühren. Ich stellte deshalb eine Quantität reiner Oelsäure durch Zersetzung der ätherischen Lösung des ölsauren Bleioxydes dar. Wurde dieselbe mit der Hälfte ihres Gewichts an Schwefel gemischt und aus einer geräumigen Retorte destillirt, so erlitt sie genau dieselbe Zersetzung wie das oben erwähnte rohe Oel; Schwefelwasserstoffgas entwickelte sich dabei in grosser Menge und das Product der Destillation konnte von dem früher erhaltenen *in keinerlei Weise unterschieden* werden. Es gelang mir

nicht, eine hinlängliche Quantität Glycerin darzustellen, um eine Untersuchung der Zersetzungsproducte damit vornehmen zu können. Diese müssen aber eigenthümlich sein, da ich die Gegenwart von Acroleïn bei der Destillation des Oeles mit Schwefel nicht wahrnehmen konnte.

Das Destillationsproduct der Oelsäure war ein röthlich-braunes Oel von äusserst unangenehmem Geruche, in welchem der des Schwefelwasserstoffs nicht zu verkennen war. Beim Rectificiren wurde der Schwefelwasserstoff verjagt und die ersten Antheile des Destillats waren völlig durchsichtig und farblos. Bei fortgesetzter Operation aber wurden die Producte allmählig dunkler und die zuletzt übergegangenen Portionen waren halbfest und setzten beim Stehen eine Menge weisser Krystallblättchen ab. Letztere wurden abfiltrirt, stark ausgepresst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bis sie vollkommen geruch- und farblos waren. Sie stellten nun weisse, perlartige Schuppen dar, die saure Eigenschaften zeigten und sich in Wasser völlig unlöslich zeigten; sie waren deshalb nicht Fettsäure *(acidum sebacicum)*, von welcher keine Spur unter den erhaltenen Producten entdeckt werden konnte; im Gegentheile besassen sie alle Eigenschaften der Margarinsäure. Diese Krystalle waren aus Oelsäure erhalten worden, die zu verschiedenen Zeiten und mit der grössten Vorsicht dargestellt worden war; sie mussten sich demnach während der Zersetzung gebildet haben. Um hierüber keinen Zweifel übrig zu lassen, wurde ein Theil derselben Oelsäure allein destillirt, ich erhielt in reichlicher Menge Fettsäure und selbst die letzten Antheile des rectificirten Productes setzten beim Erkalten keine Krystalle ab und blieben vollkommen flüssig.

Da diese feste Säure nur in verhältnissmässig kleiner Menge sich bildet und ich nicht genug Oelsäure erhalten konnte, benutzte ich zu grösseren Versuchen reines Mandelöl, welches völlig frei von Margarin war. Das Oel war zu diesen Versuchen bei einer Temperatur von 32° gepresst worden; um mich von der Abwesenheit der Margarinsäure in seinen gewöhnlichen Zersetzungsproducten zu überzeugen, destillirte ich eine Quantität für sich und rectificirte das Product. Der zuletzt übergehende Theil wurde für sich aufgehoben und setzte keine Margarinsäure ab; es ist dieses auch bei gewöhnlichem käuflichem

Mandelöl der Fall, bei dessen Auspressen nur ein mässiger Grad von Wärme angewendet worden ist.

Beim Destilliren des Oeles mit dem Schwefel im Grossen ist es unmöglich, die Operation durch einfaches Mischen der Substanzen vorzunehmen, da durch das Schäumen die Substanzen unvermeidlich aus der Retorte treten würden. Nach mehrfachen Versuchen fand ich den im Folgenden beschriebenen Apparat am besten zur Destillation geeignet. Das Oel wurde in einen grossen gläsernen Ballon gebracht, durch dessen Mündung zwei Röhren gingen; die eine derselben ging fast bis zur Mitte des Ballons und war an ihrem oberen Ende mit einem Korke verschlossen, die andere bildete den Hals des Destillirapparates und ging in eine tubulirte Vorlage, die durch Wasser oder Eis kalt gehalten wurde. In den Tubulus der Vorlage war ein zweimal gebogenes Rohr eingesetzt, welches in ein Gefäss mit Alkohol führte, um die flüchtigeren Theile zurückzuhalten, die mit dem heftigen Strome von Schwefelwasserstoffgas hätten entweichen können. Die Erwärmung geschah durch offenes Kohlenfeuer; deshalb muss der Ofen so construirt sein, dass das Feuer schnell entfernt werden kann, im Fall die Einwirkung zu heftig vor sich ginge. Es ist gut, wenn der Ballon ganz in dem Ofen steht, so dass er völlig mit heisser Luft umgeben ist. Das Oel wird in den Ballon gebracht, von welchem es nicht mehr als ein Fünftel oder höchstens ein Viertel einnehmen darf, zugleich mit einigen kleinen Stücken Schwefel, und allmählig erwärmt. Sobald das Aufbrausen beginnt, nimmt man den Kork von der kleinen Röhre und wirft ein Stückchen Schwefel hinein; diess wird so lange wiederholt, als noch eine gleichförmige Einwirkung stattfindet. Es geht ein dunkel röthlich-braunes Oel in die Vorlage über und zu gleicher Zeit geht Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge durch den Alkokol. In diesem setzt er eine gewisse Menge Oel ab und beim Entweichen kann man ihn während der ganzen Dauer der Operation mit einer 8 oder 9 Zoll langen Flamme brennend erhalten.

Die grösste Schwierigkeit bei dem ganzen Vorgange ist, die Hitze so zu reguliren, dass ihre Einwirkung gleichförmig ist. Wenn die Hitze zu sehr abnimmt, so wird der Inhalt des Ballons so zähe, dass ein Ueberkochen unvermeidlich ist; ist umgekehrt die *Temperatur zu hoch, so ist* die Einwirkung ausserordentlich

heftig. Gewöhnlich operirte ich mit einer Quantität von drei Pfunden, welche einen ganzen Tag zu ihrer Destillation erfordert; der Arbeiter muss während dieser ganzen Zeit aufmerksam die Hitze reguliren und allmählig den Schwefel in kleinen Quantitäten zusetzen. Wenn eine der Hälfte des angewendeten Oeles gleiche Quantität übergegangen ist, so erscheint die zurückbleibende Masse sehr zähe; in dieser Periode springt der Ballon häufig, wobei der Inhalt ausfliesst, Feuer fängt und mit gelber Flamme und unter Geruch von schwefliger Säure verbrennt.

Das Product dieser Destillation, welches vollkommen dem der reinen Oelsäure glich, wurde rectificirt; die Krystalle, welche sich aus den letzten Theilen abgesetzt hatten, wurden ausgepresst und durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie hatten alle Eigenschaften der Margarinsäure und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

I. 5,275 Gran der Säure gaben 14,558 Gr. Kohlensäure und 5,919 Gr. Wasser;

II. 6,358 Gran der Säure gaben 17,578 Gr. Kohlensäure und 7,212 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden.		Berechnet.		
	I.	II.			
Kohlenstoff	75,27	75,40	75,55	C_{34}	2500
Wasserstoff	12,51	12,66	12,59	H_{34}	425
Sauerstoff	12,22	11,94	11,86	O_4	400
	100,00	100,00	100,00		3325.

Diese Versuche stimmen völlig mit der Formel der Margarinsäure überein und wurden ausserdem noch durch die Analyse des Silbersalzes und des Aethers bestätigt.

4,643 Gran Silbersalz gaben 1,325 Silber = 28,53 p. C.
7,926 „ „ „ 2,284 „ = 28,70 „

Die berechneten Resultate des margarinsauren Silberoxydes geben 28,65 p. C. Silber.

Der Aether, durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die weingeistige Lösung der Säure bereitet, besass alle Eigenschaften des Margarinäthers und gab bei der Analyse folgende Resultate:

5,596 Gran Aether gaben 15,662 Gr. Kohlensäure und 6,399 Gr. *Wasser.*

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	76,33	76,51	C_{38}	2850
Wasserstoff	12,70	12,75	H_{38}	475
Sauerstoff	10,97	10,74	O_4	400
	100,00	100,00		3725.

Diese Analysen beweisen zur Genüge, dass die erzeugte Säure Margarinsäure war. Es ist kaum möglich, in dem vorliegenden Falle eine rationelle Erklärung ihrer Bildungsweise geben zu können. Laurent beobachtete sie schon als erstes Product der Oxydation der Oelsäure mit Salpetersäure; die Einwirkung des Schwefels ist aber sicherlich ganz verschiedener Natur und kann nicht als analog der eines oxydirenden Mittels betrachtet werden. Die Menge der gebildeten Margarinsäure schien nicht constant zu sein und war von der Schnelligkeit der Destillation abhängig; stets erhielt ich eine beträchtlichere Menge, wenn sie langsam vor sich ging.

Das Oel, welches ich neben der Margarinsäure erhielt und das bei weitem den grössten Theil der Producte der Einwirkung des Schwefels auf Oelsäure oder Mandelöl darstellte, ist sehr complexer Natur und enthält einige seiner Gemengtheile in nur sehr kleiner Menge. Es war daher nothwendig, eine beträchtliche Menge desselben darzustellen; ich verwendete dazu aber anstatt des Mandelöls das weit wohlfeilere Leinsamenöl und erhielt dieselben flüssigen Producte. Wenn das Product der Einwirkung des Schwefels sorgfältig rectificirt wird, so sind die zuerst übergehenden Antheile vollkommen durchsichtig, farblos und beweglich. Der Siedepunct liegt bei 72° C. Aber nur eine kleine Quantität destillirt bei dieser Temperatur, das Thermometer steigt allmählig, ohne jedoch einen constanten Siedepunct der Flüssigkeit anzuzeigen. Meine Bestrebungen, dieses Oel zu reinigen und es von allen anderen Bestandtheilen zu trennen, hatten keinen günstigen Erfolg. Ich machte zahlreiche Analysen der flüchtigeren Antheile, ohne vergleichbare Resultate zu erhalten, alle gaben aber Kohlenstoff und Wasserstoff nahe zu gleichen Aequivalenten.

Die Analysen gaben mir:

I. 4,657 Gran des flüchtigeren Oeles gaben 12,688 Gr. Kohlensäure und 5,127 Gr. Wasser;

II. 5,501 Gran des weniger flüchtigen Oeles als das vorhergehende gaben 15,762 Gr. Kohlensäure und 6,292 Gr. Wasser;

III. 4,191 Gran einer anderen Menge Oel gaben 12,185 Gr. Kohlensäure und 4,720 Gr. Wasser.

In hundert Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	75,03	78,79	79,95
Wasserstoff	12,20	12,72	12,75.

Alle diese Oele gaben beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; da aber die Resultate der Verbrennung nicht constant waren, so konnte ich die quantitative Bestimmung nicht ausführen.

Die Einwirkung verschiedener Reagentien, welche Niederschläge bewirkten, erlaubte eher einen genügenden Schluss auf einige ihrer Bestandtheile zu ziehen. Mit Quecksilberchlorid entstand ein weisser Niederschlag, mit Platinchlorid eine gelbe Verbindung, die etwas veränderliche Eigenschaften zeigte, je nachdem der mehr oder weniger flüchtige Antheil des Oeles angewendet worden war.

Salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd mit der weingeistigen Lösung des Oeles vermischt, bewirkten eine leichte Trübung; beim Kochen der Flüssigkeit scheidet sich Schwefelsilber und Schwefelblei aus.

Die Quecksilberverbindung. Um diese Substanz im reinen Zustande zu erhalten, wird das Oel in Alkohol gelöst und zu der Lösung Quecksilberchlorid gebracht. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit Aether gewaschen, bis alles Oel entfernt war; es wurde dazu eine ziemlich beträchtliche Menge Aether erfordert. Darauf wurde mit Alkohol gekocht, der einen Theil davon löste, und die Lösung heiss filtrirt; aus der Lösung setzte sich beim Erkalten die Verbindung im reinen Zustande ab. Sie erschien in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers von perlartigem Glanze und zeigte sich unter dem Mikroskope als aus Krystallen von eigenthümlicher Form bestehend. Es waren sechsseitige Tafeln mit abgerundeten gegenüberliegenden Winkeln, so dass sie grosse Aehnlichkeit mit den Dauben eines Fasses zeigten. Die Verbindung besitzt, selbst nach längere Zeit fortgesetztem Waschen mit Aether, einen schwachen, Ekel erregenden Geruch, der beim Erhitzen stärker wurde; ihr Pulver reizte zum Niesen. Sie ist unlöslich in Wasser, das sie nur schwer befeuchtet.

Sie erfordert zu ihrer Lösung mehrere hundert Gewichtstheile siedenden Alkohols, aus welcher Lösung sie sich beim Erkalten fast gänzlich in mikroskopischen Krystallen absetzt. In Aether ist sie fast unlöslich. Beim Erhitzen zersetzte sie sich und entwickelte dabei ein eigenthümliches, übelriechendes Oel. Die so geringe Löslichkeit dieser Verbindung in Alkohol macht ihre Darstellung in einer zur Analyse hinreichenden Menge ausserordentlich mühsam, und vergeblich suchte ich nach einem bessern Auflösungsmittel. Die einzige Substanz, welche sie in grösserer Menge aufnimmt, ist das Steinkohlentheeröl; es kann aber in diesem Falle nicht angewendet werden, da selbst das beste, das man sich verschaffen kann, noch eine sehr unreine Substanz ist; die daraus sich abscheidenden Krystalle sind rosenroth oder violett in Folge anhängender Unreinigkeiten. Terpentinöl löst sie ebenfalls auf, indess nicht besser als Alkohol.

Durch wiederholte Auflösungen in Alkohol erhielt ich so viel von dieser Substanz, als ich zur Analyse bedurfte, welche mir folgende Resultate gab:

12,302 Gran im leeren Raume getrocknet, gaben 6,592 Gr. Kohlensäure und 3,018 Wasser;

8,061 Gran mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron verpufft, gaben 7,297 Gr. schwefelsauren Baryt = 1,0067 = 12,48 p. C. Schwefel.

Quecksilber und Chlor wurden zugleich bestimmt durch Mengen der Substanz mit Kalk und nachheriges Eintragen in eine Verbrennungsröhre. Das eine Ende derselben war in einen länglichen Kolben ausgezogen, in welchen das Quecksilber sublimirte; dieser wurde nachher abgeschnitten, im Wasserbade getrocknet und zuerst mit dem Quecksilber, dann ohne dasselbe gewogen.

Das Chlor wurde aus dem Rückstande in der Röhre auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

9,958 Gran gaben 5,976 Gr. Quecksilber = 60,01 p. C. und 4,310 Gr. Chlorsilber, entsprechend 10,67 p. C. Chlor;

5,797 Gran gaben 2,409 Chlorsilber, entsprechend 10,25 p. C. Chlor.

Diese Resultate stimmen genau mit der Formel:

$$C_{16} H_{16} S_5 Hg_4 Cl_2,$$

wie man *aus folgender* Vergleichung sehen kann:

	Gefunden.		Berechnet.		
	I.	II.			
Kohlenstoff	14,61	„	14,46	C_{16}	1200,0
Wasserstoff	2,72	„	2,42	H_{16}	20,0
Quecksilber	60,01	„	60,32	S_5	5003,6
Chlor	10,67	10,25	10,67	Hg_4	885,3
Schwefel	12,48	„	12,13	Cl_2	1005,8
	100,49		100,00		8294,7.

Es ist einleuchtend, dass die Formel:

$$C_{16}\,H_{16}\,S_5\,Hg_4\,Cl_2$$

nicht als die rationelle Formel dieses Körpers betrachtet werden kann. Die bemerkenswerthe Analogie, die zwischen seinen Eigenschaften und denjenigen der Quecksilberverbindung des Schwefelallyls stattfindet, scheint auf eine Aehnlichkeit der chemischen Constitution beider zu deuten. Auf diese Aehnlichkeit werden wir bei der Platinverbindung später zurückkommen.

Ich nehme in dieser Substanz ein organisches Sulfuret, analog dem Schwefelallyl, an, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_8\,H_8\,S_2$ ausgedrückt werden kann und welchem ich vorläufig den Namen *Schwefel-Odmyl* (von ὀδμή, Geruch) gebe. Die rationelle Formel der Quecksilberverbindung würde dann sein:

$$(C_8\,H_8\,S_2 + Hg_2\,Cl_2) + (C_8\,H_8\,S_2 + Hg_2\,S).$$

Vergleichen wir diese Formel mit der der Allylverbindung:

$$(C_6\,H_5\,Cl + Hg_2\,Cl_2) + (C_6\,H_5\,S + Hg_2\,S_2),$$

so finden wir zwei wichtige Puncte, wodurch sich beide von einander unterscheiden; in der neuen Verbindung haben wir nämlich das Sulfuret und nicht das Chlorid der Base mit dem Quecksilberchlorid verbunden; ferner finden wir in dem zweiten Gliede der Verbindung ein Subsulfuret anstatt des Quecksilbersulfurets. Die Formeln der Allyl- und der Odmylverbindung lassen sich einander nähern, wenn man das Schwefelodmyl durch

$$C_4\,H_4\,S$$

ausdrückt, in welchem Falle die Quecksilberverbindung wäre:

$$(3\,[S_4\,H_4\,S] + Hg_2\,S_2) + (C_4\,H_4\,Cl + Hg_2\,Cl).$$

Diese Formel, nach welcher Calomel in der Verbindung sein würde, verträgt sich übrigens keineswegs mit den Reactionen dieses Körpers; denn mit Aetzkali behandelt, erscheint er sogleich gelb in Folge ausgeschiedenen Quecksilberoxydes, während schwarzes Oxydul sich zeigen müsste, wenn Calomel vorhanden wäre.

Wenn man die Quecksilberverbindung in Wasser suspendirt *und einen Strom* Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet, so wird

dieselbe sogleich schwarz; dabei bemerkt man neben dem Schwefelwasserstoff einen eigenthümlichen Geruch; bei der Destillation geht ein Oel über, das auf dem Wasser schwimmt. Es ist vollkommen klar und farblos. Sein widriger Geruch erinnert an den, welchen man beim Zerquetschen einiger Umbelliferen bemerkt. Seine Auflösung in Alkohol giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der sich in heissem Alkohol löst. Aus dieser Lösung setzen sich Krystalle ab, die genau denen ähnlich sind, welche ich zuerst erhielt. Mit Platinchlorid giebt die Lösung einen gelben Niederschlag, der sich nur in geringer Menge in heissem Alkohol und Aether löst. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieses Oel Schwefelodmyl: $C_8 H_8 S_2$; die geringe Menge, die ich davon erhielt, erlaubte mir nicht, dasselbe zu analysiren.

Die Platinverbindung. Wenn man zu einer weingeistigen Lösung des rohen Oeles Platinchlorid bringt, so beginnt ein gelber Niederschlag sich zu zeigen, der aber nicht sogleich fällt, sondern erst nach einiger Zeit sich vollständig bildet, genau wie es bei der Allylverbindung der Fall ist. Die Eigenschaften dieses Niederschlages waren aber nicht constant und schienen zu variiren, je nach dem früher oder später erhaltenen Theile des angewendeten Oeles. Der mit dem flüchtigeren Antheile des Oeles erhaltene Niederschlag war von schön schwefelgelber Farbe, während das zuletzt übergegangene Oel einen orangefarbenen Niederschlag gab. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen schwärzt sie sich und es entweicht ein Oel, das genau so riecht wie das aus der Quecksilberverbindung erhaltene; Schwefelplatin bleibt als Rückstand; bei hoher Temperatur wird aller Schwefel ausgetrieben und es bleibt metallisches Platin als silberweisse Masse zurück. Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium verwandelt sich dieser Körper in ein braunes Pulver, welches dem vollkommen gleicht, was man unter ähnlichen Umständen aus dem Allyl erhält.

Die Analyse dieser gelben Verbindung gab mir bis jetzt keine genügenden Resultate. Ich fand den Platingehalt schwankend zwischen 43,06 und 49,66 p. C. Das erstere Resultat erhielt ich mit dem flüchtigeren Oele und das letztere mit dem Antheile des Oeles, dessen Siedepunct zwischen 140 — 180° lag; die zwischenliegenden Resultate erhielt ich bei den zwischenliegenden

Temperaturen. Die Resultate, die ich mit dem Oele von hohem Siedepuncte erhielt, waren bemerkenswerth constant; so fand ich bei verschiedenen Versuchen 49,00, 49,51, 49,66 p. C. Platin, was das Vorhandensein einer Verbindung von minderer Flüchtigkeit anzuzeigen scheint. Der mit dem flüchtigeren Oel erhaltene Niederschlag schien dem aus der Quecksilberverbindung erhaltenen und so eben beschriebenen zu entsprechen. Ich habe von demselben nur eine unvollständige Analyse ausführen können; die erhaltenen Resultate genügten nicht, um seine Constitution festzustellen, da es unmöglich war, sich von der homogenen Beschaffenheit dieses Körpers zu überzeugen. Da die Resultate sich aber einer der Quecksilberverbindung entsprechenden Formel nähern, so führe ich die Details derselben an:

9,155 Gran Platinverbindung gaben 7,474 Gr. Kohlensäure und 3,294 Gr. Wasser;

5,701 Gran gaben 2,455 Gr. Platin = 43,06 p. C.

$$(C_8 H_8 S_2 + Pt Cl_2) + (C_8 H_8 S_2 + Pt S).$$

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	22,26	20,83	C_{16}	1200,0
Wasserstoff	3,99	3,47	H_{16}	200,0
Platin	43,06	42,84	Pt_2	2466,6
Chlor	„	15,38	Cl_2	885,3
Schwefel	„	17,48	S_5	1005,8
		100,00		5757,7.

Die Analogie dieser Substanzen mit den Allylverbindungen ist im höchsten Grade interessant; sie zeigt uns die Möglichkeit, auf künstlichem Wege in ihrer Zusammensetzung so bemerkenswerthe Körper zu bilden, die nicht als Zersetzungsproducte, sondern schon fertig gebildet in verschiedenen Vegetabilien vorkommen und unter Umständen erzeugt wurden, die von denen, unter welchen die künstliche Substanz sich bildete, gänzlich verschieden sind. Allyl z. B. kann bei hoher Temperatur nicht bestehen und zersetzt sich schon unter seinem Siedepuncte. Leider ist die Prüfung dieses Körpers dadurch erschwert, dass er nicht für sich, sondern nur in seinen Verbindungen untersucht werden kann. Wäre es möglich gewesen, ihn aus dem rohen Oele zu erhalten, so hätte die Feststellung seiner Constitution und die seiner Verbindungen verhältnissmässig nur geringe Schwierigkeiten *dargeboten.*

Auch ein anderer Punct verdient beachtet zu werden, es ist dieses die vollständige Veränderung der Zersetzungsproducte der Oelsäure bei Gegenwart von Schwefel; es entsteht weder Fettsäure, noch ein anderes der gewöhnlichen Producte, obgleich die erhaltenen Substanzen Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss gleicher Atome enthalten, wie es bei den gewöhnlichen Producten der Fall ist. Dieser Umstand liess sich bei der reichlichen Schwefelwasserstoffentwickelung wohl kaum voraussehen.

Das Oel, welches nach der Trennung der Quecksilberverbindung zurückbleibt, enthält gleichfalls Schwefel. Die Untersuchung dieses Körpers, eben so wie einiger anderen, die mit den früher beschriebenen Verbindungen zusammenhängen, behalte ich mir für die Zukunft vor.

II.

Ueber die Farbstoffe des Krapps.

Von

Dr. Schunck.

(Philosophic. Magazine, July 46.)

Die organischen Farbstoffe bieten ein so weites Feld zu Untersuchungen dar, dass es wohl eine jahrelange Arbeit erfordern möchte, um ihre Eigenschaften zu erforschen und diesen Theil der organischen Chemie zu einer der Höhe der Wissenschaft entsprechenden Entwickelung zu erheben. Die unter dem Namen der Farbstoffe begriffenen Substanzen haben keine weiteren allgemeinen chemischen Eigenschaften, als die Uebereinstimmung, dass sie lebhafte Farben besitzen oder gefärbte Verbindungen eingehen können. Genau betrachtet, gehören einige derselben zu den Harzen, andere zu den Extractivstoffen; versuchen wir aber den Begriff der Farbstoffe nach den chemischen Eigenschaften dieser Körper zu bestimmen, so können wir unmöglich eine grosse Anzahl Substanzen ausschliessen, die, wie das Tannin und Catechin, unter gewissen Umständen braune Substanzen erzeugen, welche in keiner Weise von *den glänzend rothen Farbstoffen* der Orseille und des Campeche-

holzes verschieden sind. Einige Farbstoffe werden schon als fertig gebildet in verschiedenen Theilen der Pflanzen und Thiere gefunden, andere werden künstlich aus farblosen Substanzen dargestellt, indem letztere eine vollständige Veränderung erleiden; noch andere endlich entstehen von selbst beim ersten Grade der Oxydation oder Fäulniss in Folge des Erlöschens des Lebens. Bei der Untersuchung von in ihren Eigenschaften und ihrer Entstehung so verschiedenen Substanzen würde es unmöglich sein, in dieser kurzen Notiz allgemeine Resultate in Betreff der ganzen Classe anführen zu wollen, ich begnüge mich deshalb mit einem kurzen Berichte der Resultate einiger Untersuchungen, die ich mit einem einzigen Zweige dieses Gegenstandes anstellte.

Ich richtete zuerst meine Aufmerksamkeit auf den Krapp, theils weil die in ihm enthaltenen Farbstoffe beinahe noch unbekannt sind, theils auch, weil der Krapp ein Artikel von so grosser Wichtigkeit in der Färberei ist, dass seine Untersuchung in unmittelbarer Beziehung mit dem praktischen Nutzen steht.

Ich will nicht alle die so zahlreichen Untersuchungen über den Krapp erwähnen, ich gedenke blos, dass Robiquet in dem Krapp einen flüchtigen Farbstoff entdeckte, welchem er den Namen *Alizarin* gab, und dass Runge ferner darin fünf verschiedene Farbstoffe fand und beschrieb: den Krapppurpur, das Krapproth, das Krapporange, das Krappgelb und das Krappbraun. Meinen Untersuchungen zufolge stimme ich mit Runge überein, indem ich glaube, dass der Krapp mehr als einen Farbstoff enthält, obwohl ich der Meinung bin, dass die von ihm gefundenen und beschriebenen Substanzen nicht rein waren. Bevor ich aber diesen Gegenstand näher in's Auge fasse, will ich die erhaltenen Resultate in Bezug auf das Alizarin anführen. Das Alizarin ist ohne Zweifel die interessanteste und die am genauesten bekannte aller in dem Krapp enthaltenen Substanzen; seine Gegenwart ist leicht, auch schon bei oberflächlicher Prüfung, wahrzunehmen. Wenn man Krapp in dünner Schicht auf eine Metallplatte aufstreut und erwärmt, ohne jedoch die Hitze so weit zu treiben, dass die holzigen Theile der Wurzel verkohlen könnten, so finden wir nach Verlauf einiger Stunden die Oberfläche der Wurzel mit kleinen rothen oder orangefarbenen Krystallen bedeckt, die aus Alizarin bestehen. Auf gleiche Weise giebt ein *uszug des Krapps, mit* Wasser, Alkohol oder Alkalien zur Trockne

verdampft und gelinde erhitzt, ein krystallinisches Sublimat von Alizarin, welches verschieden von Hellgelb bis zu Dunkelroth oder Braun gefärbt ist. Einer der ersten Puncte, auf welchen ich meine Aufmerksamkeit richtete, war, zu untersuchen, ob das Alizarin schon als solches in der Wurzel existirt, oder ob es erst bei der Sublimation gebildet werde. Robiquet, der Entdecker, nimmt es als in der Pflanze fertig gebildet an und betrachtet dasselbe als den vorzüglichsten Farbstoff des Krapps, der durch blosse Sublimation gereinigt werde. Seine Untersuchungen können uns jedoch nicht von seinen Ansichten überzeugen, da das Krappextract, welches mit Wasser oder Alkohol dargestellt wurde und bei der Sublimation Alizarin lieferte, keine Spur von Krystallen enthält; einige Chemiker schlossen daraus, dass das Alizarin ein Zersetzungsproduct, durch die Hitze erzeugt, und der Pyrogallussäure, der Pyroweinsäure und anderen ähnlichen Substanzen an die Seite zu stellen sei. Ich meinerseits glaube bestätigen zu können, dass das Alizarin als solches in der Pflanze vorkommt, da ich es auf mehr als einem Wege in krystallinischer Form, ohne Mitwirkung der Wärme, erhielt. Extrahirt man Krapp mit kaltem Wasser, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die ohne Wirkung auf Lakmus ist. Setzt man dieselbe aber mehrere Stunden der atmosphärischen Luft aus, so nimmt sie deutlich saure Eigenschaften an, und wenn wir sie sorgfältig betrachten, so sehen wir in ihr lange, haarförmige Krystalle, die aus Alizarin bestehen. Wenn die Flüssigkeit noch weiter dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt, so scheidet sich eine gelbe, amorphe Substanz ab, auf die ich später zurückkommen werde. Weiterhin erscheint eine Gallerte und nach einigen Tagen tritt vollständige Fäulniss ein. Es scheint, als wenn das Alizarin im Krapp, oder wenigstens in dem in Wasser löslichen Theile, mit Kalk verbunden sei *). Das Alizarin wird nun, als eine Substanz von schwach sauren Eigenschaften, zuerst abgeschieden und darauf die anderen Substanzen.

Je frischer der Krapp ist, desto reiner wird das Alizarin, das man durch Aussetzen an die atmosphärische Luft abscheidet;

*) Bei Einwirkung der atmosphärischen Luft bildet sich durch einige Substanzen, die durch den Einfluss des Sauerstoffs in der Flüssigkeit aufgelöst werden, etwas Säure, die den Kalk aufgelöst erhält, während sie *einige Substanzen abscheidet*, die mit dem Kalk verbunden waren.

zuweilen bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein dicker, hellgelber Schaum; meistens aber ist das Alizarin mit braunen und rothen Substanzen gemischt, von denen es nur schwierig befreit werden kann. Es ist deshalb rathsam, die Krystalle, die sich nach zwölfstündigem Hinsetzen abgeschieden haben, durch Filtriren zu trennen. Diese Krystalle werden mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, bis sie eine glänzend gelbe Farbe angenommen haben; sie werden darauf in warmem Alkohol gelöst und scheiden sich daraus beim Erkalten in gelben, durchscheinenden Blättchen und Nadeln von schönem Glanze aus. Auf diese Weise dargestelltes Alizarin hat folgende Eigenschaften: Es ist von rein gelber Farbe ohne Beimischung von Roth. Es verflüchtigt sich ohne Rückstand. Der Dampf desselben krystallisirt beim Erkalten in Form schöner gelber Blättchen und Nadeln. Der Einwirkung der kräftigsten Reagentien ausgesetzt, erleidet es kaum eine Veränderung; es löst sich unverändert in kalter, concentrirter Schwefelsäure. Concentrirte Salpetersäure verändert es beim Sieden ebenfalls kaum. Chlor lässt es unverändert. Es ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol mit gelber Farbe. In Alkalien löst es sich mit prächtig purpurrother Farbe. Seine Verbindungen mit alkalischen Erden sind von rother Farbe und nur wenig in Wasser löslich; seine Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind in Wasser unlöslich und erzeugen mehrere rothe Farbenüancen. Es ertheilt dem mit essigsaurer Thonerde und essigsaurem Eisenoxyd gebeizten Tuche keine Färbung, was von seiner Unlöslichkeit in Wasser herrührt. Auf diesem Wege erhält man jedoch nur wenig Alizarin, ungefähr 1 Gran von einem Pfunde Krapp, obgleich die Wurzel mehr davon enthält.

Ich will nun zwei andere Farbstoffe beschreiben, die ich aus dem Krapp darstellte. Wenn man Krapp mit kaltem oder heissem Wasser extrahirt und zu der Flüssigkeit eine starke Säure, wie die Salzsäure oder Schwefelsäure, bringt, so entsteht ein flockiger, rothbrauner Niederschlag. Dieser Niederschlag wird durch Filtriren getrennt und ausgesüsst, bis alle Säure entfernt ist. Beim Behandeln mit siedendem Wasser wird ein Theil desselben mit brauner Farbe gelöst. Bringt man zur filtrirten Lösung einige Tropfen Säure, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, *der mir seinen* Eigenschaften nach den eigenthümlichen

Farbstoffen, wie dem Orceïn, Hämatoxylin und anderen ähnlich zu sein scheint. Er löst sich in Alkalien mit rother Farbe und ertheilt dem vorher gebeizten Tuche eine lebhafte Farbe. So viel mir bekannt ist, ist diese Substanz bei den Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht näher beschrieben worden, obgleich sie vorzüglich zur Bildung der Krappfarben beitragen mag. Ich unterwarf sie bis jetzt nur der oberflächlichen Prüfung. Der Rückstand, der beim Behandeln mit siedendem Wasser blieb, wurde mit verdünnter, erwärmter Salpetersäure behandelt, wodurch jede Spur der vorigen Substanz zerstört wird und der Rückstand eine glänzende gelbe Farbe und eine mehr pulverförmige Beschaffenheit annimmt. Dieses gelbe Pulver enthält Alizarin, was die Krystalle zeigen, die man bei vorsichtigem Erwärmen dieser Substanz erhält; man gewinnt dadurch sämmtliches, in dem Krapp enthaltenes Alizarin, das aber mit einer andern, amorphen Substanz gemischt ist, von welcher man es nur schwierig trennen kann. Durch Krystallisiren aus Alkohol kann die Trennung nicht bewerkstelligt werden, da beide in gleicher Menge darin auflöslich sind. Auf gleiche Weise verhalten sie sich gegen die Alkalien, Erden und die meisten Metalloxyde. Es glückte mir, eine Methode ausfindig zu machen, die Trennung zu bewirken: Das Gemenge beider wird in einer geringen Menge Aetzkali aufgelöst und zu der Auflösung Eisenchlorid gesetzt, welches einen dunkelrothbraunen Niederschlag bewirkt, der aus einer Verbindung beider Substanzen mit Eisenoxyd besteht. Beim Sieden dieses Niederschlags mit überschüssigem Eisenchlorid löst sich die Verbindung des Alizarins mit dem Eisenoxyd zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, während die Eisenoxydverbindung mit der andern Substanz ungelöst zurückbleibt. Bringt man zu der filtrirten Lösung Salzsäure, so scheidet sich das Alizarin in gelben Flocken aus und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die andere Substanz, die ich unbenannt lasse, wird aus der Eisenverbindung, welche beim Behandeln mit Eisenchlorid zurückbleibt, durch Zersetzen mit Salzsäure gewonnen und ausgewaschen, bis alles Eisenoxyd entfernt ist. Sie scheint also ein Farbstoff zu sein, der sich in Alkalien mit rother Farbe löst und mit den Erden und Metalloxyden rothe Verbindungen giebt. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol aber mit gelber Farbe löslich. Im Allgemeinen scheint er sich demnach den Harzen an-

zureihen. Er konnte nicht in krystallinischer Form dargestellt werden. Aus einer warmen concentrirten Lösung in Alkohol scheidet er sich beim Erkalten als gelbes Pulver ab. Gebeiztes Tuch wird durch denselben nicht gefärbt.

III.

Ueber die gallertartigen Stoffe der Vegetabilien.

Von

E. Frémy.

(Compt. rend. XXIV, p. 1046) *).

In meiner Arbeit über die gelatinösen Stoffe der Vegetabilien habe ich gefunden, dass diese Körper eine der interessantesten Reihen in der organischen Chemie darstellen. Die in dieser Arbeit aufgefundenen Thatsachen gestatten mir, folgende Folgerungen daraus zu entwickeln.

Es existirt in den vegetabilischen Geweben neben der Cellulose eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, welche ich *Pektose* genannt habe und welche durch Einwirkung der schwächsten Säuren sich in Pektin umwandelt. Die verdünnten Säuren bewirken diese Veränderung nur beim Sieden, und die Essigsäure, welche, wie bekannt, nicht auf Stärkemehl reagirt, ist auch ohne Einwirkung auf Pektose. Mit der Cellulose kann die Pektose nicht verwechselt werden, denn erstere Substanz giebt, wie Payen gezeigt hat, keine Spur von Pektin, wenn man sie mit Säuren behandelt; meine Versuche haben die Erfahrungen Payen's bestätigt.

In der Mehrzahl der Früchte und Wurzeln findet sich eine formlose, dem Ferment, besonders aber der Diastase vergleichbare Substanz. Dieselbe kann in den gelatinösen Substanzen der Pflanzen eine Reihe isomerischer Modificationen bewirken. Ich habe dieser Substanz den Namen *Pektase* beigelegt. Bei der Ein-

---

*) *Die erste Abhandlung* s. dies. Journal XXI, 1.

wirkung auf die gelatinösen Stoffe bringt sie Erscheinungen hervor, welche die Pektin-Gährung bilden.

Die zur Ueberführung der Pektose in Pektin angewendeten Säuren können, zufolge ihrer Natur und Zusammensetzung, verschiedene Substanzen bilden, deren jede wohl charakterisirte, unterscheidende Eigenthümlichkeiten besitzt. Ist z. B. die Säure sehr schwach, so erhält man das eigentlich so genannte Pektin, welches neutrales essigsaures Bleioxyd nicht trübt. Ist die Säure concentrirter, oder wurde das Sieden längere Zeit unterhalten, so fällt der entstandene Körper die Bleizuckerlösung; ich habe ihm den Namen *Parapektin* gegeben; und endlich kann man bei Anwendung einer kräftigen Säure einen dritten Körper erzeugen, welchen ich *Metapektin* genannt habe; er ist schwach sauer gegen Reagenzpapiere, während die ersteren neutral sind, und fällt Chlorbaryum. Bringt man eine kleine Quantität Pektase in eine Lösung von Pektin und erhält dieselbe in einer Temperatur von ungefähr 30°, so sieht man sich das Pektin in kurzer Zeit in einen gallertartigen und consistenten Körper verändern. Diese eigenthümliche Umbildung, welche die Geléebildung der Vegetabilien erklärt, kann auch bei Abschluss der Luft stattfinden; es bilden sich in diesem Falle zwei Säuren. Die eine ist neu; ich habe sie *Pektosensäure* genannt; die andere ist Pektinsäure. Die Pektosensäure, welche man mit der Pektinsäure verwechseln könnte, unterscheidet sich unmittelbar durch ihre völlige Löslichkeit in siedendem Wasser. Bei der Einwirkung der Pektase auf das Pektin bildet sich zuerst Pektosensäure, welche sich dann durch die verlängerte Einwirkung der Pektase in Pektinsäure umwandelt. Die freien oder kohlensauren Alkalien können das Pektin in der Kälte zuerst in Pektosate, darauf in Pektate umwandeln.

Die beschriebenen Erscheinungen sind so leicht zu beobachten, sie charakterisiren das Pektin mit solcher Schärfe, dass eine Verwechselung mit den Gummiarten, Schleimen und besonders mit der in Wasser unlöslichen Pektinsäure nicht möglich ist.

Ich habe die Pektinsäure einem speciellen Studium unterworfen und glaube die Schwierigkeiten, welche ihre Analyse, besonders die Bestimmung des Aequivalents, darbot, überwunden zu haben. Unter Anderem *habe ich gefunden*, dass die Pektinsäure, *bis auf 200° erhitzt, Wasser und* Kohlensäure verliert und eine

neue Brenzsäure, welche ich *Brenz-Pektinsäure* genannt habe, erzeugt.

Die Pektinsäure zeigt die Eigenthümlichkeit, sich in beträchtlicher Menge in neutralen und sauren Salzen aufzulösen; sie bildet damit durch Alkohol als Gelée fällbare Verbindungen, welche sich oft mit Pektin gemischt finden, dasselbe gallertartig machen und durch ihre Gegenwart die Erkennung der so einfachen Beziehungen durch die Elementaranalyse verhindern, wodurch das Pektin mit den übrigen gallertartigen Körpern zusammenhängt.

Die gelatinösen Körper können ein letztes Stadium der Umformung erfahren und sich in zwei kräftige, leicht lösliche Säuren verwandeln. Es genügt, die Pektinsäure in Wasser eine gewisse Zeit sieden zu lassen, um sie in die erstere der beiden Säuren, welche ich *Parapektinsäure* genannt habe, und in die zweite, von mir *Metapektinsäure* genannte, umzuwandeln. Die Parapektinsäure und Metapektinsäure entstehen auch bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Pektin oder Pektinsäure.

Die Pektate können sich bei längerem Kochen in Metapektate verwandeln. Diese beiden Säuren unterscheiden sich leicht von einander, denn die erstere schlägt Barytwasser nieder, die zweite trübt diess Reagens nicht; sie können beim Sieden das Doppelsalz von weinsaurem Kupferoxyd und weinsaurem Kali, gleich der Glycose, zersetzen. Um mich zu überzeugen, dass letztere Eigenthümlichkeit nicht in der Gegenwart von Zucker begründet war, wandte ich den Polarisationsapparat und die Gährung an. Unterstützt von Biot's freundlichem Rath, erkannte ich, dass die Parapektinsäure und Metapektinsäure keine Rotations-Reaction auf polarisirtes Licht ausüben und dass sie bei Gegenwart von Ferment nicht eine Spur von Gährung zeigen.

Nachdem ich alle Eigenthümlichkeiten der gallertartigen Körper untersucht und gesehen hatte, dass bei Anwendung schwacher Reagentien, welche sich den in den Vegetabilien vorkommenden vergleichen liessen, man ihre Säurung entwickeln konnte, und dass sie aus ihrer anfänglichen Neutralität in kräftige Säuren übergingen, blieb mir zu untersuchen übrig, ob während des Vegetationsactes die gallertartigen Stoffe ähnliche Umwandlungen erlitten wie die künstlich von mir hervorgebrachten. Zu diesem Zwecke verfolgte ich zwei Jahre hindurch die Veränderungen, *welche die Früchte* während der Reife erfahren, und ich habe

gefunden, dass die darin befindlichen gallertartigen Körper die verschiedenen, von mir beschriebenen Zwischenzustände durchlaufen können. So enthalten die grünen Früchte einen Ueberfluss von Pektose; in dem Maasse, als die Reife vorschreitet, verwandelt sich die Pektose in Pektin, und im Zustande der völligen Reife ist das Pektin oft in Metapektinsäure gänzlich umgewandelt. Es entsprechen demnach die künstlichen Modificationen denen, welche die Früchte beim Reifen durchlaufen.

In den von mir angestellten, unendlich von mir abgeänderten Analysen habe ich immer gefunden, dass die Zusammensetzung der gallertartigen Körper nicht durch Kohle + Wasser ausgedrückt werden kann und dass sie sich demzufolge von der der sogenannten neutralen Körper entfernt. Da die Analyse die Quantität des Hydrogens stets grösser angiebt, als dasselbe wirklich in den organischen Stoffen enthalten ist, so kann ich die erhaltene Differenz einem Irrthum in der Analyse nicht zuschreiben.

Nachfolgende Tafel zeigt, dass sämmtliche gelatinöse Substanzen, ähnlich denen, welche sich vom Amylum ableiten, isomer sind, oder wenigstens nur durch die Elemente des Wassers unter sich differiren. Diess Resultat konnte vorausgesehen werden, denn wenn man in ein Glas ein Gemisch von Pektase und Pektin bringt und dasselbe sogleich hermetisch verschliesst, so sieht man das Pektin sich nach und nach in Pektosensäure, Pektinsäure, Parapektinsäure und Metapektinsäure umwandeln, ohne irgend ein secundäres Product zu bilden.

Die Sättigungscapacitäten, welche ich in der Tafel gegeben habe, zeigen auch, dass die Acidität der gallertartigen Körper in dem Maasse steigt, in welchem ihr Aequivalent abnimmt. So zeigt das Parapektin, dessen Aequivalent sehr gross ist und welches in 100 Theile der Verbindung nur 10 Theile Bleioxyd, um damit ein neutrales Salz zu bilden, aufnimmt, keine Röthung der Pflanzenfarben; und die Metapektinsäure, deren Aequivalent sehr klein ist, bildet ein Bleisalz, welches für 100 über 67 Bleioxyd enthält, und zeigt eine Acidität, welche der Aepfel- und Citronensäure gleichkommt.

Namen der gelatinösen Substanzen.	Zusammensetzung der gelatinösen Substanzen.	Zusammensetzung der Bleisalze.	Bleioxyd, welches in 100 Th. Salz enthalten ist
Pektose	"	"	"
Pektin	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 8HO	"	"
Parapektin	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 8HO	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 7HO, 1PbO	10,6
Metapektin	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 8HO	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 6HO, 2PbO	19,3
Pektosensäure	$C_{32}H_{20}O_{28}$, 3HO	$C_{32}H_{20}O_{28}$, 1HO, 2PbO	33,3
Pektinsäure	$C_{32}H_{20}O_{28}$, 2HO	$C_{32}H_{20}O_{28}$, 2PbO	33,8 *)
Parapektinsäure	$C_{24}H_{15}O_{21}$, 2HO	$C_{24}H_{15}O_{21}$, 2PbO	40,5
Metapektinsäure	C_8 H_5 O_7 , 2HO	C_8 H_5 O_7 , 2PbO	67,1.

IV.

Ueber den Einfluss der fetten, in den Pflanzen abgeschiedenen Substanzen auf die Mästung der Herbivoren.

Von

Payen.

(Compt. rend. XXIV, p. 1065.)

Bei Beendigung unserer Untersuchung über die in dem Futter und verschiedenen Nahrungsstoffen enthaltene Menge fetter Substanz beriefen wir uns, eine weitere Discussion der Frage aufschiebend, auf die Erfahrung im Grossen, indem die aufgeklärte Praxis der Oekonomen allein die aus unseren Experimental-Untersuchungen gezogenen Folgerungen bestätigen oder widerlegen kann. Diese Folgerungen schienen uns seitdem durch eine hinreichende Zahl praktischer Erfahrungen gestützt; die Herren Crespel Dellisse und Tiburce Crespel haben denselben folgende interessante Thatsache zugefügt.

Wie die Mehrzahl ihrer Collegen hatten sie den günstigen Einfluss der Oelkuchenfütterung zur Beschleunigung der Mästung er-

*) Ich muss bemerken, dass die Formel der Pektinsäure, welche ich hier annehme, auf eine Zusammensetzung in 100 Theilen führt, welche *völlig mit* den von Regnault veranstalteten Analysen der Pektinsäure, *so wie mit meinen* früheren Analysen übereinstimmt.

kannt und wandten demgemäss dieselbe zu diesem Zwecke an. In der Voraussetzung, dass das Fett der Oelkuchen hierbei hauptsächlich wirke, versuchten sie seit zwei Jahren zu wiederholten Malen, dieselben durch Leinsamen zu ersetzen; die Resultate standen in einem genauen Verhältniss zur Quantität des Fettes, worauf sie die Verfütterung gegründet hatten, sowohl bei Mästung von Ochsen als bei Hammeln.

Der Vortheil der schnelleren Mästung vermittelst des reichlicher gebotenen Fettes wog hier die Verringerung der stickstoffhaltigen Bestandtheile, des Schleimes etc. in diesem Theile der Nahrung auf, und überdiess den Unterschied des Preises zwischen Oelkuchen und Oelsamen, welcher sich wie 1 zu 2 verhält.

Aehnliche Versuche im Grossen, welche in England unternommen wurden, haben endlich zu einer allgemeinen Methode geführt, welche schon in vielen Landwirthschaften befolgt wird.

Die neue Methode der Viehmästung ist in England als Warnes'sche bekannt. Dieser Oekonom zeigte auf seinem Gute Trimingham, dass die seit dem Sinken der Preise der Leinenfabricate so wenig einträgliche Leincultur sehr vortheilhaft sein kann, wenn man, statt den Samen an die Oelfabricanten zu verkaufen, denselben zur Viehmästung und Düngererzeugung verwendet; dass diess neue Nahrungsmittel selbst zur Verbesserung schlechteren Futters dienen könne, der Rübenrückstände, Blätter, Stengel und ähnlicher Pflanzenabfälle, welche bisher auf den Düngerhaufen geworfen wurden.

Um mit dem Gemisch zweckmässig zu verfahren und es angemessen mit Wasser zu durchdringen, werden die trockenen Futterabfälle zuerst mechanisch zerschnitten, darauf, nach vorherigem Vermengen mit grob gemahlenem Leinsamen, gekocht; das Futter wird den Thieren noch lauwarm gereicht; sie fressen es mit Begierde.

Um die Mästung zu beenden, setzt man das Futter aus je einem Drittheil Leinsamen und zwei anderen Nahrungsstoffen zusammen: Gerste und grosse oder kleine Bohnen, grosse Bohnen und Kleie, Kleie und Gerste; jede Futterart wird 15 bis 20 Minuten ungefähr im Vierfachen ihres Gewichts Wasser gekocht.

Warnes hat beobachtet, dass beim Abwechseln mit obigen drei Formen des Mastfutters die Gesundheit der Thiere sich besser erhielt.

Jeder Ochse wird in einer Art enger Zelle, *box* genannt, isolirt gehalten, so dass hier auch die Bedingungen einer milden Temperatur, der Reinlichkeit und der Ruhe sorgfältig vereinigt sind.

Die Hammel werden in dieser Anstalt einer gleichen Pflege unterworfen.

Diese Mittel bilden jetzt die Basis des Mästverfahrens, welches Thompson, Marschall und andere Viehmäster anwenden. Mehrere Ackerbaugesellschaften von Grossbritannien betrachten die Vortheile dieser Methode als unbestreitbar und bemühen sich, dieselbe durch zahlreiche Broschüren zu verbreiten.

Vergleichende Tabelle über die Zusammensetzung des Leinsamens und der Leinkuchen.

Nach dem Trocknen untersuchte Substanz.	Stickstoff für 100.	Fett.	Aschen-Rückstand.	Entspricht organischen und unorganischen Stoffen			
				Stickstoffhaltige Substanz.	Cellulose u. vegetabilische Stoffe.	Fett.	Mineralische Salze.
Leinsamen	3,33	35,5	4,24	21,64	32,68	35,5	4,24
Leinkuchen	6,60	7,5	5,88	39,00	47,62	7,5	5,88.

Vorstehende Tafel zeigt, dass die Leinkuchen fast zweimal so viel stickstoffhaltige Substanz enthalten als die Samen; 0,25 mehr an stickstofffreien organischen Stoffen und 0,35 mehr an mineralischen Bestandtheilen. Das Fett allein findet sich darin in geringem Verhältniss.

Da überdiess sämmtliche Bestandtheile in beiden Nahrungsmitteln identisch sind, so weichen diese augenscheinlich nur im Verhältniss des einen Stoffes, des Fettes, ab.

Man kann demnach nicht wohl die Annahme zurückweisen, dass in dieser Substanz die merkwürdigen, beim Wechsel der Nahrungsmittel beobachteten Unterschiede begründet waren und dass sie die Vorzüge des Samens vor dem zu mehr als drei Viertheilen seines Oeles beraubten Leinkuchen bedingt.

V.

Ueber die Holzfaser und über einige mit derselben isomere Producte: Papyrin, Pektin u. s. w.

Von

Pommarède und **Figuier.**

(Journ. de Pharm. et de Chim. XII, 81.)

Die Arbeiten von Payen über die Holzfaser lassen den Chemikern wenig übrig, die Untersuchung über das Gewebe der Pflanzen zu vervollständigen. Bei unseren Arbeiten lag uns der Zweck vor, hauptsächlich eine gallertartige, in den Alkalien lösliche Substanz zu untersuchen, deren Gegenwart wir schon längst in einer Menge von Vegetabilien nachwiesen und die in den Erscheinungen der Vegetation eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Wir suchten deshalb aus mehreren Pflanzen diese gallertartige Substanz darzustellen, die Payen mit seinen incrustirenden Substanzen zusammengeworfen hat, um ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Um methodisch zu verfahren, schien es uns nothwendig, Holzfaser verschiedenen Ursprungs zu analysiren.

Holzfaser.

Ehe wir diese Holzfaserarten analysirten, suchten wir irgend einen wohl ausgeprägten chemischen Charakter auf, um ein Kennzeichen für die Reinheit unserer Producte zu haben. Payen suchte in gewissen physiologischen Zuständen der Pflanzen eine Garantie für die Reinheit seiner Holzfaserarten. Er erstreckte seine Analysen auf Arten von Holzfaser, die er sehr richtig aus gewissen Blüthentheilen und aus verschiedenen, sehr rasch entwickelten Organen junger Pflanzen dargestellt hatte. Es schien uns einfacher und sicherer, durch einen chemischen Charakter den Grad von Reinheit unserer Substanzen darthun und, wenn es möglich wäre, ein rein physiologisches Kennzeichen durch ein bestimmtes chemisches ersetzen zu können.

Dieses Kennzeichen für die Reinheit unserer Producte fanden wir in der Einwirkung, welche die Schwefelsäure auf die Holzfaser ausübt. Es ist allgemein bekannt, dass Holz und die mei-

sten vegetabilischen Gewebe, wenn sie in concentrirte Schwefelsäure getaucht werden, sich sogleich schwärzen; wird nun aber die Holzfaser vorher von allen fremdartigen Producten befreit, so erleidet sie dabei keine Veränderung in ihrem Aussehen. Alle Substanzen, welche die Holzfaser im Zustande fast vollkommener Reinheit enthalten, wie das Filtrirpapier, gebrauchte vegetabilische Stoffe u. s. w., können in Schwefelsäure getaucht werden, ohne sich zu färben. War die Reinigung dieser Holzfaserarten unvollständig gewesen, so schwärzt sich das Product unmittelbar. Dieses ist das einfache und sichere Merkmal, das wir anwendeten, um die Reinheit unserer Producte darzuthun, ehe wir sie analysirten. Wir beschreiben nun das von uns befolgte Verfahren, um die reine Holzfaser aus jeder Holzart zu gewinnen.

Ein Stück Holz wird mit einer Korkfeile geraspelt, um es in längliche, dünne Fasern zu zertheilen; diese Fasern bringt man darauf mit Seifensiederlauge zusammen. Nach 24 Stunden verdünnt man das Gemenge mit dem Ein- bis Zweifachen seines Gewichts an Wasser, um abgiessen zu können, wäscht darauf mit vielem Wasser, sättigt das Alkali, welches sich in dem Gewebe befindet, mit einem leichten Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure und wäscht abermals. Nach dieser Behandlung giesst man über die Holzfaser einen grossen Ueberschuss einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron. Nach zwei oder drei Tagen, während welchen man das Gemisch von Zeit zu Zeit umrührt und die Chlorlauge mindestens einmal erneuert, wird die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand gewaschen und mit einer schwach alkalischen Lösung übergossen; letzteres Verfahren wird so lange wiederholt, bis die Flüssigkeit keine Spur färbender Stoffe mehr aufnimmt.

Es wird von Neuem gewaschen und das Alkali mit einem leichten Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure gesättigt; nach ungefähr einstündigem Verweilen in dieser schwach sauren Flüssigkeit wird der Rückstand mit destillirtem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser Lakmuspapier nicht mehr röthet. Das Product wird darauf auf einem Siebe ausgebreitet und an der Sonne oder im Trockenofen getrocknet. Wird die so erhaltene Holzfaser mit Alkohol und Aether gewaschen, so färbt sie sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure nicht mehr und ist als absolut rein zu betrachten.

Sie ist weiss und seidenartig und von organischem Gefüge, welches dem des Holzes gleicht, von dem die Fasern herrührten. Holzfasern, die nach der oben beschriebenen Methode behandelt wurden, und nicht gereinigte Fasern, wie man sie durch Feilen des Holzes erhält, bieten, vergleichungsweise geprüft, hinsichtlich der Farbe und der Dichtigkeit keinen sichtbaren Unterschied dar; analysirt man das so zugerichtete Product, so darf man glauben, es sei das Pflanzenskelett, so wie es in der Pflanze existirt.

Die Zahlen, die wir durch unsere Analysen erhielten, differiren nur sehr wenig von denen Payen's. Wir stellen in folgender Tabelle unsere Resultate zusammen, die, obgleich sie von Holzfasern des verschiedensten Ursprungs herrühren, ziemlich übereinstimmen. In allen derartigen Analysen besitzt die Wissenschaft heutzutage wenig übereinstimmende Resultate, die nicht allein für die Holzfasern verschiedenen Ursprungs, sondern auch für Producte einer und derselben Quelle differiren. Man kann sagen, dass bis jetzt die Gleichartigkeit der chemischen Zusammensetzung der Holzfaser in ihren verschiedenen Zuständen vielmehr angenommen als wirklich bewiesen worden ist.

Tabellen der Analysen der Holzfaser.

Holzfaser der Pappel, getrocknet bei 120°.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	43,53	43,79	44,32
Wasserstoff	6,25	6,36	6,08
Sauerstoff	50,22	49,85	49,60
	100,00	100,00	100,00.

Holzfaser der Buche, bei 120° getrocknet.

Kohlenstoff	43,85
Wasserstoff	6,22
Sauerstoff	49,93
	100,00.

Filtrirpapier, mit Säuren, Alkalien, Wasser und Alkohol behandelt und bei 120° getrocknet *).

	I.	II.
Kohlenstoff	43,87	43,84
Wasserstoff	6,12	6,22
Sauerstoff	50,01	49,94
	100,00	100,00.

*) Der Faserstoff des Papiers brauchte nicht erst nach der oben *angegebenen Weise behandelt* zu werden, da er schon in der Fabrik *eine ähnliche Behandlung* erlitt.

Bambusrinde.

Kohlenstoff	43,61
Wasserstoff	6,11
Sauerstoff	50,28
	100,00.

Baumwolle. (Baumwollenes Zeug, nur mit siedendem Wasser, verdünnter Chlorwasserstoffsäure und verdünntem Kali kalt behandelt.)

	I.	II.
Kohlenstoff	43,46	43,10
Wasserstoff	6,38	6,43
Sauerstoff	50,16	50,45
	100,00	100,00.

Lein. (Battist, wie Baumwolle behandelt.)

	I.	II.
Kohlenstoff	43,92	43,33
Wasserstoff	6,01	6,41
Sauerstoff	50,07	50,26
	100,00	100,00.

Papyrin.

Weiter oben führten wir die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die Holzfaser als ein Mittel an, die Reinheit dieses Productes zu erkennen. Bei näherer Prüfung dieser Einwirkung entdeckten wir einen neuen Körper, der eine sehr merkwürdige Modification des Holzgewebes bildet. Dieses Product ist das Resultat der ersten Einwirkung der Schwefelsäure auf die Holzfaser, ehe dieselbe in Dextrin übergeht.

Wenn man Filtrirpapier höchstens eine halbe Minute lang in Schwefelsäure von 66° taucht, dasselbe unmittelbar darauf in vielem Wasser wäscht, um die Einwirkung der Säure aufzuhalten, und es dann einige Augenblicke in Wasser bringt, welches einige Tropfen Ammoniak enthält, so erhält man eine Substanz, die alle physikalischen Eigenschaften einer thierischen Membran hat. Beim Befeuchten mit Wasser fühlt sie sich weich und fettig, wie eingeweichte thierische Haut, an; beim Trocknen erhält sie das Ansehen und die Sprödigkeit des Pergaments. Wird sie wie Papier geglättet, so wird diese Substanz durchscheinend.

Schönbein zeigte kürzlich die Entdeckung einer eigenthümlichen Modification des Holzgewebes an, die er jedoch geheim hielt. Es ist seiner Beschreibung nach sehr wahrscheinlich,

dass diese Substanz dieselbe ist, von welcher wir sprechen. Mindestens kann man, wenn auch die Identität nicht vollkommen sein sollte, mit Gewissheit voraussagen, dass Schönbein's Substanz nach demselben Verfahren, d. h. durch Eintauchen einer Holzfaser eigenthümlicher Art in concentrirte Schwefelsäure, dargestellt worden ist.

Die Industrie wird wahrscheinlich diese neue Substanz zu benutzen wissen.

Die Analyse zeigte uns die Identität in der chemischen Zusammensetzung dieses Productes, welches wir *Papyrin* nennen, mit der Holzfaser. Schwefelsäure führt also letztere in einen neuen isomeren Zustand über und die Einwirkung ist der ähnlich, welche die Holzfaser in Dextrin umwandelt.

Die Analysen gaben uns folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	43,30	43,89	44,44
Wasserstoff	6,28	6,27	6,23
Sauerstoff	50,42	49,84	49,33
	100,00	100,00	100,00.

Gallertartige Substanz der Hölzer.

Wir kommen jetzt zu den Resultaten unserer Untersuchungen der gallertartigen Substanz, die sich in Alkalien löst, deren Vorhandensein in den Pflanzengeweben wir schon oben erwähnten und die eine wichtige Rolle bei den Erscheinungen des Pflanzenlebens zu spielen scheint.

Um von dem Holze die verschiedenartigen Producte zu trennen, die den Faserstoff fortwährend begleiten, beschränkten wir uns darauf, anstatt dasselbe mit alkalischen Flüssigkeiten bei hoher Temperatur zu behandeln, das Holz mit kaltem und siedendem Wasser zu waschen und darauf 24 Stunden lang mit Seifensiederlauge in Berührung zu lassen. Aus dieser Flüssigkeit, die unserem Wissen nach ohne Einwirkung auf die Holzfaser selbst ist, stellten wir die gallertartige Substanz dar.

Die alkalische Flüssigkeit wurde verdünnt, sorgfältig vom Bodensatze abgegossen und mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Durch den Einfluss des gebildeten Chlornatriums setzte sich die gallertartige Substanz leicht ab. Nach gehörigem Waschen mit destillirtem Wasser wurde sie in schwacher Natronlösung aufgelöst. *Die filtrirte Flüssigkeit* wurde von Neuem durch Chlorwasser-

stoffsäure unter Zusatz von Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Aether ausgezogen und darauf getrocknet. Zuletzt wurde er abermals in schwach ammoniakalischem Wasser gelöst, mit Essigsäure und Alkohol gefällt und nochmals mit Alkohol und Aether ausgezogen *).

Die so erhaltene Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen, nachdem man sich von der Abwesenheit des Stickstoffes überzeugt hatte. Sie gab folgende Resultate:

Gallertartige Substanz aus dem Pappelholze, bei 120° getrocknet.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	43,87	43,15	43,94
Wasserstoff	6,32	6,05	6,15
Sauerstoff	49,81	50,80	49,91
	100,00	100,00	100,00.

Gallertartige Substanz aus dem Buchenholze.

	I.	II.
Kohlenstoff	43,01	43,78
Wasserstoff	6,15	5,86
Sauerstoff	50,84	50,36
	100,00	100,00.

Aus diesen Analysen geht die Identität der Zusammensetzung dieser Substanz mit der Holzfaser zur Genüge hervor. Wenn dieser Körper gleiche Zusammensetzung mit der Holzfaser, der Stärke, dem Dextrin u. s. w. hat, so unterscheidet er sich doch in seinen Eigenschaften von allen diesen Verbindungen. In warmem Wasser zertheilt er sich nach einiger Zeit und bildet eine schleimige Flüssigkeit; durch Jod wird er nicht gefärbt. Kali und Natron lösen ihn leicht auf; aus dieser Auflösung wird er durch Säuren als gallertartiger Niederschlag, der viel Wasser gebunden enthält und sich durch Alkohol zusammenzieht, niedergeschlagen. Um alle seine Eigenschaften kurz zusammenzufassen, braucht man nur zu sagen, dass er alle Eigenschaften des Pektins oder der pektischen Säure besitzt.

Die allgemein angenommene Zusammensetzung des aus Früchten oder Wurzeln gewonnenen Pektins ist wesentlich von der Zu-

*) Die in siedendem Alkohol löslichen Producte scheinen sich sehr den Harzen zu nähern. Die Alkalien nehmen sie erst dann aus dem Holze auf, wenn sie durch Chlor oder Chloralkalien modificirt worden sind.

sammensetzung unserer gallertartigen Substanz verschieden, deshalb mussten wir auf die älteren Analysen des Pektins zurückkommen.

Pektin.

Vor länger als zwanzig Jahren wies Braconnot in einer grossen Anzahl von Früchten die Gegenwart einer Substanz nach, die er *Pektin* nannte. Guibourt hatte dieselbe schon aus den Johannisbeeren dargestellt und mit dem Namen *Grossulin* bezeichnet.

Unter den von Braconnot angegebenen Eigenschaften ist eine, durch welche sich diese Substanz von einigen ähnlichen Körpern unterscheidet und die in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker erregte. Wir meinen die Eigenschaft, sich unter Mitwirkung der Alkalien in eine in Wasser unlösliche Substanz mit sauren Eigenschaften, in die pektische Säure, zu verwandeln, die später Braconnot als schon fertig gebildet in in den Wurzeln und Stengeln annahm.

Thénard und Dumas veranlassten die Chemiker durch ihre geistreichen Bemerkungen über die Umwandlung des Pektins in pektische Säure, diesen Gegenstand von Neuem vorzunehmen.

Regnault bestimmte zuerst die Zusammensetzung der pektischen Säure; er fand:

Kohlenstoff	43,21
Wasserstoff	4,71
Sauerstoff	52,08.

Mulder suchte fast gleichzeitig zu zeigen, dass das Pektin ein Salz von bestimmter Zusammensetzung sei, in welchem die pektische Säure die Stelle des elektro-negativen Elementes einnähme.

Einige Zeit nachher, im Jahre 1840, suchten wir in einer Abhandlung „*über das Pflanzengewebe*“ nachzuweisen, dass das Pektin aus einer grossen Anzahl von Geweben dargestellt werden könne und dass dasselbe fast ausschliesslich das Fleisch gewisser Früchte bilde. Wir betrachteten diese Substanz als ein organisirtes Gewebe, welches in den Vegetabilien die Holzfaser im Zustande der Entstehung als Cambium bilde, das nur zu erhärten brauche, um die eigentliche Holzfaser zu bilden. Zugleich nahmen wir auch an, dass die pektische Säure nicht fertig gebildet

in den Pflanzen existire, sondern dass dieselbe stets ein Product der Reaction sei.

Seitdem waren das Pektin und die pektische Säure der Gegenstand ausgedehnter Arbeiten, zuerst von Frémy und später von Chodnew. Gerhardt endlich nahm mit uns an, dass das Pektin eine Varietät der Holzfaser, eine das Organische erzeugende Substanz *(une substance organisatrice)* sei, die folglich als Wasser und Kohlenstoff dargestellt werden kann.

Wir beginnen mit Angabe des Verfahrens, vermittelst dessen wir diese Substanz erhielten. Unter der grossen Anzahl von Substanzen, aus denen das Pektin gewonnen werden kann, ist die Enzianwurzel eine von denen, aus welchen es am leichtesten dargestellt werden kann. Die vorher zerschnittene und mit kaltem Wasser gewaschene Wurzel wird zuerst in Wasser ungefähr eine Stunde lang digerirt, bis sie gehörig durchdrungen und erweicht ist, darauf malaxirt und auf einem Siebe mit vielem Wasser gewaschen. Nachdem sie auf diese Weise mit Wasser erschöpft worden ist, wird sie ähnlich mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, von Neuem malaxirt und gewaschen. Aus dieser Wurzel, in welcher die Holzfaser weiss und weich geworden ist, wird das Pektin ausgezogen. Zu diesem Zwecke digerirt man sie eine halbe bis drei Viertelstunden lang bei einer Temperatur von 80 — 90° in destillirtem Wasser, das schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden ist, bringt die Wurzel darauf auf ein leinenes Tuch, presst aus und lässt die Flüssigkeit einige Zeit absetzen. Sie wird, sobald sie klar ist, abgegossen und mit dem dritten Theile ihres Volumens an Alkohol von 36° behandelt, der das Pektin als zähe, membranartige Gallerte fällt; sie wird in feiner Leinwand wie ein Schwamm ausgepresst. Die gewaschene Substanz wird in Alkohol von 36° umgerührt, in Leinwand und dann zwischen doppeltem Fliesspapier ausgepresst, darauf wieder in destillirtem Wasser aufgelöst und von Neuem auf die eben angegebene Weise gefällt; die Substanz wird mit Aether behandelt, zwischen doppeltem Papier ausgepresst und an die Luft gestellt, wo sie sich schnell trocknet.

Dieses Verfahren bedarf einiger Erläuterungen. Das Pektin, obgleich seiner Natur nach löslich, findet sich in den Vegetabilien in einem Zustande der Zusammenziehung, vermöge dessen *sich nicht lösen* kann. Dieser Zustand der Unlöslichkeit in

dem Gewebe kann nun herrühren, wie wir Ursache haben zu glauben, von dem Vorhandensein irgend eines unlöslichen Körpers, wie z. B. des oxalsauren Kalkes, den man reichlich in gewissen Wurzeln findet, oder er rührt her von irgend einer Lebenserscheinung. Jedenfalls haben gewisse Säuren, wie die Chlorwasserstoffsäure, die Eigenschaft, sowohl kalt als in der Wärme, das Pektin zu erweichen und auszudehnen; dadurch lässt sich das Pektin mit seinen natürlichen Eigenschaften, die wir angeben wollen, erhalten.

Das auf die so eben beschriebene Weise erhaltene Pektin kann als rein oder als normal betrachtet werden. Es stellt eine poröse, leichte Masse dar, die sehr deutlich die Zellengestalt zeigt; durch sein blosses Ansehen wird man darauf hingewiesen, es als ein organisirtes Gewebe, als eine Art von Holzfaser zu betrachten. Eben so, wie die letztere, widersteht das Pektin der Einwirkung der concentrirtesten Schwefelsäure und färbt sich nicht durch Eintauchen in dieselbe; durch das Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure kann sie ebenfalls in Pyroxylin umgewandelt werden.

Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, beginnt sie bei einer Temperatur von 135 — 140° sich zu schwärzen, bei höherer Temperatur giebt sie brenzliche Producte und eine schwer zu verbrennende voluminöse Kohle. Nach vollständigem Verbrennen der letztern lässt das normale Pektin 8 — 9 p. C. Rückstand, in welchem wir eine ziemlich reichliche Menge von Eisenoxyd theils frei, theils als phosphorsaures nachwiesen; ferner fanden wir darin Kalk, phosphorsauren Kalk und eine kleine Menge Kieselerde. Wollte man das Pektin so viel als möglich von diesen Körpern befreien, so müsste man es mehrmals wieder auflösen, jedesmal mit Ammoniak digeriren, sättigen u. s. w. Durch diese Behandlung aber beginnt, wie wir zeigen werden, eine Veränderung.

Wenn diese Substanz mit destillirtem Wasser behandelt wird, so schwillt sie wie Gummi und Schleim auf und giebt eine klare, farblose Lösung, die Lakmuspapier schwach röthet. Wir werden später sehen, dass diese schwach saure Reaction der nicht veränderten Substanz nicht angehört.

Eine Menge Körper können das normale Pektin aus seinen *Auflösungen fällen. Alkohol*, schwefelsaures Natron, schwefel-

saures Kupferoxyd, die kaustischen, concentrirten Alkalien u. s. w. haben alle mehr oder weniger diese Eigenschaft; sie fällen das Pektin in Gestalt zäher Flocken, die um so dichter sind, je mehr die Auflösungen concentrirt waren. Das Pektin hält in diesen Fällen eine gewisse Menge des Fällungsmittels zurück, von welchem es nur schwierig befreit werden kann.

Wenn man nach Braconnot eine Pektinlösung mit einer sehr verdünnten Auflösung von Aetznatron behandelt und darauf letztere mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sättigt, so wird, abgesehen von dem Verluste eines kleinen Theils der mineralischen Bestandtheile, *durchaus in keinerlei Weise die chemische Natur des Pektins verändert;* es findet keine Bildung eines unlöslichen, sauer reagirenden Productes (pektischer Säure) statt, wie man gewöhnlich annimmt; denn wenn man, anstatt das Pektin in Flocken zusammengehen zu lassen, deren Bildung wir sogleich erklären wollen, zu der Auflösung die zum Fällen nothwendige Menge Alkohol zusetzt und übrigens so verfährt, wie oben angegeben wurde, so erhält man das Pektin mit der gewöhnlichen Löslichkeit und allen seinen Eigenschaften. Zum Verständnisse dieses Vorgangs geben wir einige Erläuterungen.

Wir sagten oben, dass das Pektin im normalen Zustande 8 — 9 p. C. mineralische Substanzen enthalte; diese Producte befinden sich in einem eigenthümlichen Zustande, den wir den *physiologischen* nennen werden; in diesem Zustande können diese Körper durch Reagentien nicht nachgewiesen werden. Behandelt man eine solche Auflösung von Pektin mit einem kaustischen Alkali, so gehen Kalk und Eisenoxyd in den gewöhnlichen Zustand über; sättigt man nun das Alkali durch eine Säure, so sättigt man zugleich die fraglichen Oxyde, so dass das Pektin sich mit Oxyden und Säuren zusammenbefindet, die in hohem Grade die Eigenschaft haben, dasselbe zusammenzuziehen und sich auf das Pektin zu fixiren. Dasselbe wird daher in Form von Flocken gefällt, die um so dichter sind, je grösser die Menge der Oxyde war. Dieses Product kann also von den mineralischen Substanzen nicht befreit werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; diese veränderte Substanz hat man mit Unrecht mit dem Namen der *pektischen Säure* bezeichnet.

Wenn man im Gegentheil, wie wir oben sagten, Alkohol zu *der Flüssigkeit* unmittelbar nach der Sättigung bringt, so ge-

schieht es, entweder in Folge des schnellen Zusammenziehens des Pektins, oder in Folge der auflösenden Einwirkung derselben Flüssigkeit auf die entstandenen Chlorüre, dass die Fixirung der mineralischen Substanzen gestört wird, das Pektin sich zusammenzieht und nur diejenigen natürlichen mineralischen Bestandtheile enthält, die es im gebundenen oder physiologischen Zustande einschliesst und welche seine Auflösung nicht hindern.

Die saure Reaction des Pektins wird durch Spuren der Mineralsäure veranlasst, die zum Auflösen oder zum Sättigen der alkalischen Flüssigkeit diente. Die Eigenschaft gewisser organischer Substanzen, Säuren hartnäckig zurückzuhalten und ihre Eigenschaften zu verstecken, machte uns schon längst gegen die Wirkung des Lakmuspapiers auf die vorgebliche pektische Säure misstrauisch; wenn man andererseits bedenkt, dass die Natur in den Fruchtsäften, ungeachtet der Gegenwart ziemlich kräftiger Säuren, ein vollkommen neutrales Pektin erzeugt, so muss man annehmen, dass nicht alle Säuren mit gleicher Hartnäckigkeit zurückgehalten werden; wir versuchten deshalb zur Sättigung der alkalischen Pektinlösung die Chlorwasserstoffsäure durch Citronensäure zu ersetzen. Die so erhaltene und durch dreimaliges Auflösen gereinigte Substanz röthete Lakmuspapier durchaus nicht.

Man sieht daraus, dass man über die Einwirkung der Alkalien auf das Pektin einen ganz falschen Begriff hatte und dass die pektische Säure, wie Braconnot annimmt und wie allgemein angenommen wird, gar nicht existirt. Wir sagen damit keineswegs, dass das Pektin nicht eine Substanz sei, die sich äusserst leicht unter dem Einflusse gewisser Agentien und hauptsächlich durch Alkalien verändere, im Gegentheile werden wir sogleich zeigen, dass sie sich unter dem Einflusse dieser Agentien mit Leichtigkeit umwandelt. Diese Veränderung steht aber in keiner Beziehung mit dem, was man bis jetzt über diesen Gegenstand annahm.

Die Elementaranalyse dieses Körpers gab uns folgende Resultate:

Pektin aus Enzianwurzel.

Bei 120° getrocknet und in dem Zustande analysirt, in welchem es noch alle mineralischen Bestandtheile wie im Normalzustande enthält.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	43,72	43,47	44,37
Wasserstoff	5,81	5,89	6,07
Sauerstoff	50,47	50,64	49,56
	100,00	100,00	100,00.

Pektin aus Enzianwurzel.

Bei 120° getrocknet und analysirt, nachdem der grösste Theil seiner Oxyde durch die Alkalien und Säuren entfernt worden war.

	I.	II.
Kohlenstoff	43,30	43,04
Wasserstoff	5,65	5,60
Sauerstoff	51,05	51,36
	100,00	100,00.

Pektin aus Möhren.

Wir stellten einige Analysen mit dem Pektin aus Möhren an. Es wurde dargestellt durch Sieden des durch Waschen mit Wasser und verdünnter Essigsäure gereinigten Markes mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, Sättigen der Abkochung mit Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit Alkohol. Das Pektin wurde mit Alkohol von 36° gewaschen, ausgepresst, wieder aufgelöst und wie vorher behandelt; auf diese Weise erhalten, schwillt es und löst sich so leicht auf, wie das Pektin Braconnot's und das Pektin der Enzianwurzel; es hat ganz dieselben Eigenschaften und ist ein neuer Beweis für das Nichtvorhandensein der pektischen Säure.

Es wurde bei 120° getrocknet und, nachdem es von dem grössten Theile seiner Oxyde durch Behandeln mit Alkalien und Säuren bei gewöhnlicher Temperatur befreit worden war, analysirt; wir erhielten folgende Resultate:

	I.	II.
Kohlenstoff	43,47	43,19
Wasserstoff	5,63	5,69
Sauerstoff	50,90	51,51
	100,00	100,00.

Die Identität der chemischen Zusammensetzung des Pektins und der Holzfaser ist durch diese Analysen hinlänglich bewiesen. Bei Vergleichung dieser Analysen wird man jedoch eine Differenz in der Zahl des Wasserstoffs finden, die zwar unbedeutend ist, aber doch beachtet zu werden verdient. Wir glauben aber nicht, *dass deshalb die* Isomerie des Pektins mit der Holzfaser ver-

worfen werden müsse, und suchen vielmehr Aufschluss über diese Differenzen zu erlangen.

In einer dem Pektin eigenthümlichen Reaction glauben wir eine Erklärung dieser Thatsache gefunden zu haben.

Wenn man eine leicht angesäuerte Auflösung von Pektin mit einem Eisenoxydsalze behandelt, das keine Spur Oxydul enthält, so findet unmittelbar und in der Kälte eine theilweise Reduction desselben statt und es bildet sich ein Oxyd-Oxydulsalz. Kaliumeisencyanid giebt in der That, wenn es einige Augenblicke damit in Berührung war, einen blauen Niederschlag. Es entsteht nun die Frage: äusserte der freigewordene Sauerstoff des Eisenoxydes seine Wirkung allein auf den Wasserstoff oder auf die beiden verbrennlichen Körper der Substanz? Die Antwort hierauf ist nur schwierig zu ertheilen. Jedenfalls bemerkt man in dieser Reaction keine merkliche Entwickelung von Kohlenoxyd oder Kohlensäure; wenn daher aus dem Eisenoxyde, indem sich Wasser bildet, eine entsprechende Quantität eines festen Productes entsteht, so hat dieses Product sicherlich auch, wie viele andere Substanzen, die Eigenschaft, durch das Pektin fixirt zu werden; es wird danach mit dem Pektin gefällt und kann, hinsichtlich des Kohlenstoffes, die Resultate der Analyse nicht beeinträchtigen.

Jedesmal also, wenn Pektin mit einem Eisenoxydsalz in Berührung kommt, wird sich in der Analyse ein grösserer oder geringerer Verlust an Wasserstoff zeigen. Ausserdem wissen wir, dass das aus den Wurzeln und Früchten gewonnene Pektin, als das einzige, welches bei den Analysen Differenzen im Wasserstoffgehalte zeigte, stets Metalloxyde in einem eigenthümlichen, physiologischen Zustande enthält; wir wissen ferner, dass unter dem Einflusse verschiedener Agentien, mit welchen man das Pektin bei seiner Darstellung in Berührung bringt, diese Oxyde ihre gewöhnlichen Eigenschaften wieder erhalten, so dass das Pektin, sobald man es von dem Gewebe, in welchem es eingeschlossen ist, zu befreien sucht, sich in Berührung mit entstehendem Eisenoxyd befindet. Wenn man bedenkt, mit welcher Schnelligkeit Eisenoxydul, besonders in Gegenwart eines Alkali's, Sauerstoff aus der Atmosphäre absorbirt, so wird man einsehen, dass das Pektin während der *ganzen Dauer* der Bearbeitung in Berührung *mit einem oxydirenden Körper ist*, der ihm kleine Mengen Wasser-

stoff entzieht, die um so grösser werden, je länger die Einwirkung stattfand und je höher die Temperatur war.

Die Zusammensetzung der gallertartigen Substanz der Buche und der Pappel bestätigt unsere Ansicht. Diese Substanz, die wir *Pektin* nennen und der Braconnot den Namen *pektische Säure* gab, hat, wie das Pektin der Früchte und Wurzeln, die Eigenschaft, in der Kälte Eisenoxydsalze zu reduciren. Wir erhielten jedoch mit ihr genau dieselben Zahlen wie mit der Holzfaser. Dieser Umstand erscheint ganz einfach, wenn wir hinzusetzen, dass die Asche dieses Productes frei von Eisen war.

Die Gegenwart des Eisenoxydes in dem Pektin ist also wenn nicht die einzige Ursache, doch mindestens eine der hauptsächlichsten der Schwankungen der Resultate bei seiner Analyse. Ungeachtet des constanten Verlustes von 2 bis 3 Tausendtheilen Wasserstoff bei den Analysen des Pektins aus den Wurzeln, müssen wir doch die Identität in der Zusammensetzung zwischen dem Pektin und der Holzfaser annehmen. Chodnew übrigens versichert, Pektin durch Sieden mit Schwefelsäure in Zucker umgewandelt zu haben, ein Fall, der schwierig zu erklären wäre, wenn man noch die ältere Zusammensetzung des Pektins annähme und wenn dasselbe nicht mit der Holzfaser identisch wäre.

Bevor wir schliessen, sei uns ein Wort erlaubt über die Beziehung des Pektins zu den mineralischen Bestandtheilen, die dasselbe fortwährend begleiten.

Reine Holzfaser, die nach dem oben angegebenen Verfahren erhalten und bei deren Behandlung nur destillirtes Wasser angewendet worden war, gab beim Verbrennen eine so geringe Menge salzigen Rückstand, dass derselbe als völlig fremdartig betrachtet werden musste. Wir mussten bis zu 6 Grammen des Productes verbrennen, um 2 bis 3 Milligramme Asche zu erhalten, die man füglich einer geringen Menge Pektin in der Holzfaser zuschreiben kann, welche bekanntlich immer reich an mineralischen Bestandtheilen ist. Wir sind nicht der Meinung, dass diese mineralischen Bestandtheile zu der Natur des Pflanzenskeletts gehören. Die Holzfaser hat zu viel Verwandtschaft zu den erdigen Basen und es ist zu schwer, sie davon zu trennen, wenn sie von der Holzfaser absorbirt worden sind, als dass die Behandlung, der man *sie unterwirft, um* sie von dem Pektin und den anderen Sub*stanzen zu trennen*, ohne die organische Gestalt zu verändern,

alle mineralischen Bestandtheile hätte entziehen können. Das Pektin enthält in seinem Normalzustande, wie wir oben sahen, am häufigsten 8 bis 10 p. C., zuweilen selbst 12 bis 14 p. C. mineralische Bestandtheile; um sich zu überzeugen, dass diese verschiedenen Metalloxyde oder Salze in der Pflanze schon seine Begleiter sind und nicht erst von den Flüssigkeiten herrührten, aus denen das Pektin gefällt wurde, erwähnen wir hier einen Versuch, den wir oft wiederholten. Fein geschnittene Enzianwurzel wurde, nachdem sie mit kaltem destillirtem Wasser, mit siedendem Wasser und mit Essigsäure behandelt worden war, mit einem Auflösungsmittel des Pektins, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen. Nach einer einstündigen Digestion bei einer Temperatur von 50 bis 60° wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und mit Alkohol gefällt; wir erhielten ein Pektin, das noch 8 p. C. Asche gab. Wenn das Eisenoxyd, die Thonerde und der Kalk, die sich in dieser Asche finden, nicht von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurden, so geschah es ohne Zweifel, weil sie in dem Pektin mit einer stärkeren Kraft zurückgehalten wurden. Das Pektin hat also in den Pflanzen, wir wollen nicht sagen Verwandtschaft, aber wohl eine entschiedene Absorptionskraft für die mineralischen Substanzen. Wenn man das Pektin sich in destillirtem Wasser gleich einem Schleime auflösen sieht, so würde man nicht glauben, dass es nebenbei oft sehr unlösliche Producte, wie das Eisenoxyd, die Kieselerde, verschiedene phosphorsaure Salze, mit auflöst und, was dabei merkwürdig ist, indem es diese verschiedenen Substanzen in den Pflanzen zu circuliren fähig macht, alle ihre Eigenschaften vollständig verdeckt. So lässt sich in einer Lösung des Pektins aus Wurzeln, wie man dasselbe durch einmaliges Fällen mit Alkohol erhielt, durch Reagentien kein Eisen nachweisen, selbst wenn die Flüssigkeit angesäuert war, obgleich sie beträchtliche Mengen desselben enthält.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass das Pektin aus jeder Art von Gewebe erhalten werden kann und dass dasselbe fast ausschliesslich das Fleisch gewisser Früchte, wie der Johannisbeeren und der Weinbeeren, bildet. Diese Substanz bildet ein Gewebe, welches unter verschiedenen Aggregatzustanden fast immer die Holzfaser begleitet; durch gewisse Auflösungsmittel kann dieses Gewebe auf seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden, *in welchem es eine poröse, leichte* Masse von membranartigem

Ansehen bildet, die nach Art des Schleimes aufschwillt, in der Kälte Eisenoxydsalze reducirt und durch Alkohol sich zusammenzieht und zu einer Gallerte wird, kurz alle Eigenschaften des Pektins wieder erhält. Wenn man annimmt, dass das Pektin gewissermaassen nur ein zertheiltes, aufgelöstes Gewebe ist, so könnte man wohl, um sich eine einfache Vorstellung von einem Theile der Vegetationserscheinungen zu machen, diese schleimige Substanz, welche den absteigenden Saft, das Cambium, bildet, abgesehen von einigen Producten, die mit den Pflanzen variiren, für eine Auflösung des Pektins halten, aus welcher durch Coagulation das erste Gewebe entsteht. Aus letzterem bildet sich später, ohne Veränderung seiner Natur und nur indem es seine mineralischen Bestandtheile verliert, durch Mitwirkung irgend einer Lebensäusserung das Pflanzenskelett oder die Holzfaser.

Schliesslich weisen wir noch auf die Unmöglichkeit hin, das Aequivalent der Holzfaser, des Pektins und im Allgemeinen aller organisirten Substanzen zu bestimmen. Indem wir uns auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Producte stützen und zu gleicher Zeit auf die Ungenauigkeit der von den Chemikern erhaltenen Resultate zur Bestimmung ihres Aequivalents aufmerksam machen, glauben wir, dass die *organisirten Producte dem Gesetze der bestimmten Proportionen* nicht folgen.

VI.

Ueber die Darstellung der Hippursäure.

Von

Wilhelm Gregory.

(Philosophic. Magaz. August, 127.*)*

Seit der Entdeckung der Hippursäure durch Liebig hat dieselbe zu allen Zeiten die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt. Ihre Zusammensetzung und ihre Zersetzungsproducte, unter denen sich Benzoësäure und Benzamid befinden, machen diesen *Körper zu einem* höchst interessanten; es wurden mehrere geist-

reiche Ansichten aufgestellt, seine Constitution zu erklären. Sein Vorkommen im menschlichen Harne, das von Liebig entdeckt wurde, erhöhte noch das Interesse.

Die schöne Entdeckung von Dessaignes, dass Hippursäure, wenn sie mit starken Säuren erhitzt wird, in Glycocoll und Benzoësäure übergehe, vermehrte die Wichtigkeit der Hippursäure, aus welcher nun am leichtesten Glycocoll dargestellt werden kann, wie Horsford in seinen Untersuchungen über diese Substanz entdeckte und letzterer Formel auf befriedigende Weise feststellte.

Fügen wir zu Hippursäurehydrat $C_{18}NH_9O_6$ 1 Aequivalent Wasser HO, so haben wir: $C_{18}NH_{10}O_7$; davon 1 Aeq. Glycocoll abgezogen: $C_4NH_4O_3$, bleibt $C_{14}H_6O_4$, oder 1 Aequivalent Benzoësäurehydrat.

Ueber diese Formel des Glycocolls wird hoffentlich länger kein Zweifel sein, da Horsford diesen Punct feststellte und auf die überzeugendste Weise die Beobachtungen von Dessaignes bestätigte.

Die Untersuchungen von Horsford überdiess haben gezeigt, dass das Glycocoll selbst eine der merkwürdigsten Substanzen ist, die wir kennen, und es ist augenscheinlich, dass weitere Untersuchungen dieses eigenthümlichen Körpers noch die schätzbarsten Resultate geben werden.

Ich gab bereits an, dass das Glycocoll am besten aus der Hippursäure dargestellt werden könne; als ich aber begann, zu diesem Zwecke eine ansehnliche Quantität dieser Säure darzustellen, fand ich, dass das Verfahren, welches wir in den Lehrbüchern angegeben finden, eben so mühsam als ungewiss ist.

Das gebräuchlichste Verfahren besteht darin, Pferde- oder Kuhharn bei mässiger Temperatur bis auf ein Achtel seines Volumens abzudampfen und darauf Chlorwasserstoffsäure hinzuzusetzen; nach Verlauf einiger Stunden setzen sich daraus Krystalle von unreiner Hippursäure ab. Es ist wohlbekannt, dass, wenn die Temperatur zu hoch steigen sollte und dem Siedepuncte fast nahe kommt, die Hippursäure theilweise oder gänzlich verschwindet und nur Benzoësäure an ihrer Stelle gefunden wird. Da nun der Urin nur eine sehr geringe Menge Hippursäure enthält, so müssen wir, um nur irgend eine ansehnliche Quantität dieser Säure *zu erhalten, eine grosse Menge Urin* anwenden; das Abdampfen

desselben ist mühsam, und wenn die Temperatur zu hoch gestiegen, verlieren wir oft sämmtliche Säure.

Die zuerst erhaltene unreine, leicht gefärbte Säure wurde von verschiedenen Chemikern auf mannigfache Weise gereinigt. Einige wendeten dazu den Chlorkalk an; diese Methode ist aber schwierig auszuführen, da sehr oft sämmtliche Hippursäure in Benzoësäure umgewandelt wird.

Die neueste und bei weitem die beste Methode, die Hippursäure zu reinigen, ist von Schwartz, nach welchem die unreine Säure mit überschüssiger Kalkmilch gekocht und darauf die alkalische Flüssigkeit von dem ungelösten Kalke abgegossen wird. Man giesst sie darauf durch Leinwand, auf welcher der Kalk mit den färbenden Stoffen zurückbleibt. Durch Zusatz einer Säure zu der filtrirten Flüssigkeit kann man fast weisse Krystalle von Hippursäure erhalten. Schwartz empfiehlt, zu der filtrirten oder nicht filtrirten Flüssigkeit Chlorcalcium zuzusetzen und den Kalk als kohlensauren durch kohlensaures Kali oder Natron zu fällen; der kohlensaure Kalk nimmt beim Fällen jede Spur der färbenden Stoffe auf. Ich fand Letzteres nicht für nothwendig, da eine wiederholte Behandlung mit der Kalkmilch mir farblose Krystalle gab.

Da die Hippursäure nicht im geringsten durch Kochen mit überschüssigem Kalke zersetzt wird, was doch sonst leicht die Säuren verändert, so dachte ich, dass durch directe Anwendung desselben Principes auf den Harn der Process bedeutend abgekürzt und zu gleicher Zeit die Zersetzung der Hippursäure vermieden werden würde, da es scheint, als wenn sich hippursaurer Kalk selbst mit überschüssigem Kalk beim Kochen nicht veränderte.

Ich nahm Pferdeharn, mischte ihn mit überschüssiger Kalkmilch und liess das Gemisch einige Minuten lang sieden. Die fast völlig farblose Flüssigkeit wurde geklärt und darauf so schnell als möglich auf das erforderliche Volumen abgedampft. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erhielt ich reichlich Krystalle von schwach röthlicher Farbe; ich behandelte dieselben ferner nach Schwartz's Methode und bekam eine reichliche Quantität fast farbloser Krystalle, die gänzlich aus Hippursäure, ohne eine Spur von Benzoësäure, bestanden, deren Krystallform so leicht zu erkennen ist. Beim nochmaligen Behandeln mit Kalkmilch, was

wahrscheinlich ganz unnöthig war, wurde ein grosser Ueberschuss von Kalk angewendet; ich erhielt schneeweisse Krystalle von vollkommener Reinheit.

Die Verbesserung, die ich der Darstellungsart der Hippursäure gab, mag unbedeutend erscheinen, da sie weiter nichts als die Anwendung der Schwartz'schen Methode auf den Urin, anstatt auf die unreine Säure ist; wenn es sich aber darum handelt, Unzen oder gar Pfunde dieser Säure darzustellen, so wird man den praktischen Nutzen dieser Methode einsehen. Nach meinem Verfahren kann man aus dem Urin in einem Tage so viel Hippursäure gewinnen, als sonst wohl kaum in einer Woche, so dass die Menge der Hippursäure, die wir erhalten können, nur davon abhängt, dass wir uns die nöthige Menge Urin verschaffen. Man ist des mühsamen Abdampfens bei gelinder Temperatur enthoben und erhält stets die ursprünglich im Harn enthalten gewesene Menge Hippursäure. Wie sorgfältig auch früher das Abdampfen geleitet und überwacht wurde, so konnte doch die Zersetzung eines geringen Theils der Hippursäure nicht vermieden werden, oft aber bewirkte eine zufällige Temperaturerhöhung die Zersetzung sämmtlicher Ausbeute, wie ich es oft erfuhr.

VII.

Ueber die Einwirkung einer Mischung von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali auf Farbstoffe.

Von

Johann Mercer.

(Phtlosoph. Magaz. August, 126.)

Vor ungefähr zehn Jahren entdeckte ich die oxydirenden Eigenschaften einer Mischung von rothem Blutlaugensalz mit kaustischem Kali und wendete dieselbe vielfach in der Kattundruckerei an. Verschiedene Anwendungen dieser interessanten Reactionen theilte ich *schon vor vielen Jahren* meinen Freunden mit, unter *welchen ich Crum in Glasgow* und Dr. Playfair erwähne.

Seitdem lenkte Boudault *) die Aufmerksamkeit auf die oxydirenden Eigenschaften derselben Mischung in Bezug auf Metalloxyde, ohne jedoch praktische Anwendung dieser Thatsache zu machen.

Bis jetzt waren nur wenige Methoden zum Indigbleichen bekannt; die wichtigste derselben bestand in der Anwendung der Chromsäure, die aus dem zweifach-chromsauren Kali durch eine Säure freigemacht worden war. In einigen Fällen ist dieses Verfahren mit vielen Nachtheilen verknüpft, da das Zeug von dem Chromoxyd befreit werden muss. Durch örtliche Anwendung einer Mischung von rothem Blutlaugensalz und einem Alkali erreicht man denselben Zweck auf vollkommnere Weise, da ein glänzendes Weiss an der Stelle, wo die Farbe zerstört worden ist, zurückbleibt. Die Anwendung dieses Aetzmittels lässt sich den Bedürfnissen des Kattundruckes anpassen. Als ein sehr schönes Experiment für Vorlesungen empfehle ich, mit Indigblau gefärbten Kattun mit einer Auflösung von Blutlaugensalz zu tränken und darauf in eine schwache Auflösung von Alkali zu tauchen.

Diese Einwirkung kann zur Beleuchtung der doppelten Verwandtschaft dienen, die wir so häufig bei Verbindungen und Zersetzungen treffen. So kann Thonerde für sich weder durch Chlor noch durch Kohle zersetzt werden; lassen wir aber Chlorgas über ein Gemisch von Thonerde und Kohle gehen, so verbindet es sich mit dem metallischen Radical der Thonerde, und die Kohle befördert, in sofern sie den Sauerstoff an sich zieht, die Verbindung. Dasselbe Gesetz liegt obigem Falle zu Grunde.

Rothes Blutlaugensalz

$$2\,(Fe_2\,Cy_3) + 3\,K$$

unterscheidet sich von dem gelben

$$2\,(Fe_2\,Cy_3) + 4\,K$$

dadurch, dass es ein Aequivalent Kalium weniger enthält. Wenn Kali mit dem erstern zusammenkommt, so wird das fehlende Aequivalent Kalium dargeboten, die Verwandtschaft ist aber nicht stark genug, den Sauerstoff frei zu machen. Bringt man dagegen eine zweite Substanz, die den Sauerstoff anzieht, wie z. B. Bleiglätte oder Indigo, mit dem Kali und dem rothen Blutlaugensalz zusammen, so wirkt die zweite Affinität in entgegengesetzter Rich-

*) *Philosoph. Magaz. XXVII*, 307.

tung, entzieht den Sauerstoff und bewegt das Kalium, sich mit dem Radical, dem Ferrocyan, zu verbinden; denn:

$$Fe_2\,Cy_6\,3\,K + KO + PbO = Fe_2\,Cy_6\,K_4 + PbO_2.$$

Diese Zersetzung geht nach demselben Gesetze vor sich, wenn man anstatt des einer höhern Oxydationsstufe fähigen Oxydes eine organische Substanz nimmt. Natron und Ammoniak können bei obiger Zersetzung dem Kali substituirt werden und bewirken ebenfalls die Oxydation oder das Entfärben des Indigo's. Dieses Verhalten des Ammoniaks kann auf keine andere Weise als nach der Ammoniumtheorie erklärt werden und zeigt uns die vollständige Analogie, die zwischen dem Ammoniumoxyd und den Oxyden der einfachen metallischen Radicale, des Kaliums und Natriums, besteht. Es ist auch bemerkenswerth, dass das letzte Glied der Formel $Fe_2\,Cy_6\,R_4$ durch irgend eine alkalische Base ausgefällt werden kann, es sei diess nun: $Fe_2\,C_6 + 3\,K\,K$ oder $Fe_2\,Cy_6\,3\,K\,Na$ oder $Fe_2\,Cy_6\,3\,K + NH_4$.

VIII.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf eine wässerige Cyanquecksilberlösung unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen.

Von

Julius Bouis.

(Annal. de Chim. et de Phys. XX, 446.)

Gay-Lussac machte in seiner Abhandlung über die Cyanwasserstoffsäure die Bemerkung, dass, wenn man Cyanquecksilber in mit Chlor angefüllten Flaschen dem Sonnenlicht aussetzt, sich eine gelbe, ölige Flüssigkeit erzeugt. Er beschränkte sich jedoch nur darauf, dieses Falles zu erwähnen, da der Zweck seiner Arbeit ein anderer war.

Später, bei Untersuchung des Chlorcyans, fand Sérullas Gelegenheit, diesen Körper darzustellen und seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften zu bestimmen. Anfangs sah er *ihn als eine Verbindung des Chlors* mit Cyan an, später aber be-

trachtete er ihn als ein Gemenge von Kohlenstoffchlorür mit Chlorstickstoff.

Die Entdeckung des festen Chlorcyans hatte Sérullas zu der Annahme veranlasst, es könnte auch ein flüssiges existiren, und er untersuchte diesen gelben Körper, den er damals für eine Verbindung des Chlorstickstoffs mit flüssigem Chlorcyan und aufgelöstem Kohlenstoffchlorid hielt. Nach der Zersetzung des Chlorstickstoffs wurde die gelbe Flüssigkeit als flüssiges Chlorcyan betrachtet, welches Kohlenchlorid aufgelöst enthielte.

Sérullas hatte keine Analyse dieser Substanz gemacht; er nahm sich vor, auf diesen Gegenstand wieder zurückzukommen, den er nur in Pausen in Folge der gefährlichen Explosionen und des so schmerzhaften Thränens der Augen, welches die Flüchtigkeit dieses Körpers bewirkte, vornehmen konnte. Gewiss würde er diese Frage, wenn es seine Zeit erlaubt hätte, auf befriedigende Weise erledigt haben.

Ich gehe jetzt zu den Resultaten über, die ich bei einer neuen Untersuchung dieser Substanz erhielt.

Wenn man eine gesättigte und siedende Auflösung von Cyanquecksilber in mit Chlor gefüllten Flaschen den Sonnenstrahlen aussetzt, so überziehen sich die Wände des Gefässes mit Cyanquecksilber, das sich aber bald auflöst; einige Minuten später bilden sich längliche Krystalle; ihr Erscheinen wird aber nicht immer beobachtet und man kann sie vielmehr als zufällig betrachten. Bald nachher bemerkt man an den Wänden des Gefässes ölige Tröpfchen, die sich in dünner Schicht auf dem Wasser ansammeln und dann sich auf dem Boden in Form eines schweren, gelben Oeles vereinigen. Das Chlor wird schnell absorbirt und muss so lange erneuert werden, bis die Färbung nicht mehr verschwindet. Während der Reaction bilden sich Chlorquecksilber, Chlorwasserstoffsäure und Salmiak und bleiben im Wasser gelöst, Chlorcyan, Stickstoff und Kohlensäure aber entwickeln sich.

Es ist dieses ein Beispiel der kräftigen Einwirkung, die das Licht auf die Verbindungen der Körper ausübt. Die Operation, die im Winter vierzehn bis zwanzig Tage dauerte, ging im Sommer in wenigen Stunden vor sich.

Die gelbe Flüssigkeit, wenn sie mit destillirtem Wasser gewaschen wurde, verhält sich gegen Lakmus völlig neutral, aber

wenige Augenblicke später ist sie stark sauer in Folge von Chlorwasserstoffsäure, die sich unaufhörlich bildet. Beim Aufbewahren unter Wasser wird die gelbe Flüssigkeit durchsichtig und entwickelt eine grosse Menge Gas, das aus Stickstoff und Kohlensäure besteht.

Wird die gelbe Flüssigkeit unter Wasser in chlorhaltigen Flaschen zwei Monate lang an der Sonne aufbewahrt, so entwickelt sich fortwährend Gas und es setzen sich an den Wänden des Gefässes sehr schöne Krystalle von Kohlenstoffsesquichlorür ab; das Wasser enthält Chlorwasserstoffsäure. Mehrere Versuche zeigten, dass das Cyanquecksilber bei geeigneter Behandlung den vierten Theil seines Gewichts an gelber Flüssigkeit giebt.

Diese Flüssigkeit ist von ausserordentlich starkem Geruch und reizt in hohem Grade zu Thränen; ihr Geschmack ist sehr ätzend. Sie ist dichter als Wasser, darin unlöslich, löslich in Aether und Alkohol und wird aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt. Die Flüssigkeit wird alsdann milchig und scheint eine feste Substanz zu enthalten; einige Stunden später sieht man aber die Flüssigkeit vollkommen durchsichtig auf dem Boden des Gefässes.

Auf Papier verursacht die Flüssigkeit einen Fleck, der durch angenähertes Feuer wieder verschwindet; sie brennt ohne Rückstand mit rother, wenig russender Flamme. Im feuchten wie im trocknen Zustande setzt sie mit der Zeit Krystalle von Faraday's Kohlenstoffsesquichlorür ab und entfärbt sich dabei zum Theil; beim Verbrennen lässt sie dann einen geringen Rückstand von Kohle ab, welcher von zersetztem Chlorkohlenstoff herrührt.

Die gut ausgewaschene und über Chlorcalcium getrocknete gelbe Flüssigkeit wurde analysirt. Eben so gut wie das salpetersaure Methyloxyd kann dieser, obgleich explodirende Körper mit Kupferoxyd in der Rothglühhitze verbrannt werden; es ist jedoch äusserst schwierig, die Verbrennung regelmässig gehen zu lassen.

Alle Analysen wurden so vorgenommen, dass die Substanz in einem offenen Glaskügelchen in das Verbrennungsrohr gebracht wurde. Die Glaskugel lässt sich vor der Lampe nicht ohne Gefahr schliessen und noch weniger das Zerspringen derselben in dem Rohre bestimmen, denn in beiden Fällen beobachtete man fast immer äusserst heftige Detonationen. Der Stickstoff wurde auf *gewöhnliche Weise bestimmt* und die Kugel mit etwas völlig rei-

nem Wachs verschlossen; auf diese Weise kann man vollständig alle Luft aus dem Apparat treiben, ohne dass sich etwas von der Substanz verflüchtigt.

I. 0,831 Grm. Substanz gaben 0,320 Grm. Kohlensäure;

II. 0,401 Grm. Substanz gaben 0,154 Grm. Kohlensäure;

III. 0,389 Grm. einer zweiten Darstellung gaben 0,154 Grm. Kohlensäure;

IV. 0,707 Grm. einer dritten Darstellung gaben 0,283 Grm. Kohlensäure;

V. 0,335 Grm. Substanz, durch Aetzkalk zersetzt, gaben 1,066 Chlorsilber;

VI. 0,298 Grm. Substanz einer neuen Darstellung gaben 0,953 Chlorsilber;

VII. 0,374 Grm. Substanz, über kohlensaurem Kalk und Chlorcalcium aufbewahrt, gaben 1,190 Chlorsilber;

VIII. 0,551 Grm. Substanz gaben 39 Cb.C. Stickstoff bei 15,5° und 762 Millimeter Barometerstand;

IX. 0,589 Grm. Substanz gaben 42 Cb.C. Stickstoff bei 14° und 758,5 Millim. Barometerstand.

Diese Zahlen, in Procenten ausgedrückt, geben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kohlenstoff	10,25	10,47	10,79	10,92	„	„	„	„	„
Stickstoff	„	„	„	„	„	„	„	8,34	8,43.
Chlor	„	„	„	„	78,50	78,89	78,49	„	„

Daraus annähernd die Formel:

$$C_8\ N_4\ Cl_8 + C_4\ Cl_6.$$

C_{12}	72	11,5
N_4	56	8,9
Cl_{14}	496	79,5
	624.	

Versuchen wir nun, die Bildung dieses Productes zu erklären.

Die Bildung von:

$$C_8\ N_4\ Cl_8$$

ist leicht zu erklären, weil wir die Elemente des Cyans mit überschüssigem Chlor zusammenbrachten. Um die Erzeugung von $C_4\ Cl_6$ zu erklären, könnte man annehmen, dass die Elemente des Cyans $C_4\ N_2$ sich mit Chlor Cl_6 verbunden hätten, um Kohlenstoffsesquichlorür zu bilden $C_4\ Cl_6$, während Stickstoff entwichen wäre. Leider bestätigt in diesem Falle der Versuch die Hypothese *nicht, da wir sehen*, dass sich Kohlensäure, Salmiak, Chlor-

wasserstoffsäure und Stickstoff bildeten. Wir müssen also eine andere Erklärung suchen, die sich der Erfahrung besser anschliesst. Eben so gut, wie wir die Bildung von $C_8 N_4 Cl_8$ einsehen, können wir annehmen, dass ein zweites Molecül derselben Natur existire, ferner dass sich dasselbe unter dem Einflusse des Wassers zersetze, Kohlensäure und Stickstoff entwickle, Salmiak bilde, der aufgelöst bliebe, und endlich Kohlenstoffsesquichlorür erzeuge, wie folgende Gleichung angiebt:

$$C_8 N_4 Cl_8 + H_8 O_8 = \begin{cases} C_4 \quad O_8 \\ N_2 \\ N_2 Cl_2 \quad H_8 \\ C_4 \quad Cl_6. \end{cases}$$

Das Kohlenstoffsesquichlorür vereinigt sich im *statu nascenti* mit dem Product $C_8 N_4 Cl_8$ und bildet eine beständigere Verbindung $C_8 N_4 Cl_8 + C_4 Cl_6$. Setzt man die Einwirkung des Chlors fort, so bleibt letzteres Product und es entwickelt sich Stickstoff; zu gleicher Zeit bildet sich Chlorwasserstoffsäure. Die Entstehung dieser beiden Körper ist durch die Zersetzung des Salmiaks bedingt. Der Salmiak ist in der That auch nur in der ersten Periode der Operation wahrzunehmen, während die Chlorwasserstoffsäure sich in grosser Menge im Wasser zeigt.

Wir nehmen also an, dass das Radical $C_8 N_4$ zuerst Cl_8 aufnahm, um die Verbindung $C_8 N_4 Cl_8$ zu bilden, dass ferner ein zweites Molecül desselben Körpers entstand und sich unter der Mitwirkung des Wassers in Kohlensäure, Stickstoff, Chlorwasserstoffsäure und Kohlenstoffsesquichlorür zersetzte; letzteres vereinigte sich mit dem ersten Molecül und gab unsere Verbindung.

Wir wollen nun die Wirkung einiger Reagentien auf das vorhergehende Product und sein Verhalten in der Wärme untersuchen.

Wenn man auf die gelbe Flüssigkeit eine mässige Wärme einwirken lässt, so geräth sie in's Sieden; es entwickelt sich dabei Stickstoff, der mit Kohlensäure verunreinigt ist, und es destillirt eine farblose Flüssigkeit, die mit der Zeit einen krystallisirten Körper absetzt; durch eine neue Destillation erhält man noch mehr Krystalle, die Gasentwickelung hat aber aufgehört. Da die Kry-

stalle in der Flüssigkeit auflöslich sind, so muss man die Operation vielmal wiederholen und nur die zuerst überdestillirten Antheile aufbewahren. Auf diese Weise erhält man die Flüssigkeit fast frei von Krystallen. Bei der ersten Destillation muss man mit der grössten Sorgfalt allmählig im Wasserbade erhitzen, um eine Explosion der Substanz zu vermeiden; wenn die Flüssigkeit einige Minuten lang im Sieden war, so kann man dann über offenem Feuer destilliren. Ohne diese Vorsichtsmaassregeln liefe man Gefahr, durch das Zerplatzen des Apparates schwer verletzt zu werden; einige Tropfen dieser Flüssigkeit, in eine Röhre gebracht, detonirten beim Eintauchen der letzteren in Wasser von 85° mit Heftigkeit. Die auf diese Weise zersetzte Flüssigkeit ist farblos, sehr klar und schwerer als Wasser; ihr Geruch ist stark und reizend und ihr Geschmack ätzend. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, noch leichter in Aether; sie reagirt sauer und siedet bei ungefähr 85°. Der Siedepunct ist nicht bestimmt und steigt beständig. Die Flüssigkeit brennt mit rother, an den Rändern grüner Flamme; Ammoniak zerlegt sie in mehrere Producte, unter welchen man Salmiak und Kohlenstoffsesquichlorür findet.

Die Krystalle haben einen der Flüssigkeit, aus welcher sie sich bildeten, ähnlichen Geruch; sie verlieren denselben durch Pressen zwischen Papier oder durch Aussetzen an die Luft; sie lösen sich in Alkohol und Aether und werden aus diesen Auflösungen durch Wasser gefällt. Sie sind sehr flüchtig und lassen beim Verbrennen auf dem Platinbleche einen geringen Rückstand an Kohle. Ihre Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 0,420 Grm. Substanz gaben 0,155 Grm. Kohlensäure;
II. 0,288 Grm. Substanz gaben 0,110 Grm. Kohlensäure;
III. 0,444 Grm. Substanz gaben 1,612 Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	10,1	10,4	
Chlor	„	„	89,6.

Es entspricht diess Faraday's Kohlenstoffsesquichlorür, welches erfordert:

C_4	24	10,13
Cl_6	213	89,86
	237.	

Die destillirte Flüssigkeit, so viel als möglich vom Chlorkohlenstoff befreit, wurde über Chlorcalcium getrocknet und analysirt:

I. 0,587 Grm. Substanz gaben 0,266 Grm. Kohlensäure;

II. 0,940 Grm. Substanz, zwölfmal destillirt, gaben 0,399 Grm. Kohlensäure;

III. 0,748 Grm. zehn Monate lang aufbewahrte Substanz gaben 0,339 Grm. Kohlensäure;

IV. 0,722 Grm. Substanz gaben 2,394 Grm. Chlorsilber;

V. 0,742 Grm. Substanz gaben 2,419 Grm. Chlorsilber;

VI. 0,401 Grm. Substanz (dieselbe wie Nro. III) gaben 1,327 Chlorsilber;

VII. 0,623 Grm. Substanz gaben 26 Cb.C. Stickstoff bei 13,5° und 752 Millim. Barometerstand;

VIII. 0,418 Grm. Substanz gaben 18 Cb.C. Stickstoff bei 14° und 758,5 Millim. Barometerstand.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	12,36	11,57	12,35	"	"	"	"	"
Chlor	"	"	"	81,80	80,42	81,63	"	"
Stickstoff	"	"	"	"	"	"	4,9	5,1.

Diese Zahlen können durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$C_8 N_4 Cl_4 + C_4 Cl_6 + 2 C_4 Cl_6,$$

welche erfordert:

C_{20}	120	12,5
N_4	56	5,8
Cl_{22}	781	81,6
	957.	

Wenn wir berücksichtigen, dass während der Destillation des Productes sich Kohlenstoffsesquichlorür abschied und Stickstoff sich entwickelte; wenn wir andererseits zum Product $C_8 N_4 Cl_8$ zurückgehen, welches uns als Ausgangspunct diente, so wird es uns leicht werden, die Bildung der Flüssigkeit einzusehen, deren Formel ist:

$$C_8 N_4 Cl_4 + C_4 Cl_6 + 2 C_4 Cl_6.$$

Diese Reaction wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$2 (C_8 N_4 Cl_8) = C_8 N_4 Cl_8 + 2 Cl_6 C_4 + N_4.$$

Wenn man concentrirte Salpetersäure in die gelbe Flüssigkeit *giesst, so bemerkt man zuerst* keine Veränderung; erhitzt

man gelinde, so siedet das Gemisch und es entwickelt sich so viel Gas, dass der Apparat zerschmettert wird; es ist also rathsamer, die Reaction sich selbst eine oder zwei Stunden lang zu überlassen. Nach dieser Zeit kann man die Retorte allmählig erhitzen; es entwickelt sich Stickstoff, Kohlensäure und zu gleicher Zeit bilden sich salpetrige Dämpfe, gemengt mit gelben Dämpfen von äusserst starkem Geruche. In der Vorlage erhält man die Flüssigkeit, welche nicht verändert zu sein scheint, und auf ihrer Oberfläche die überschüssig angewendete Salpetersäure. Bei Beginn der Destillation, die man alsdann über offenem Feuer vornehmen kann, setzen sich bisweilen sehr schöne Krystalle an den Wänden der Vorlage an, bisweilen auch erscheinen sie in der Flüssigkeit erst nach einigen Stunden. Man wiederholt dieselbe Operation, bis keine Krystalle mehr erscheinen; darauf wäscht man mit destillirtem Wasser, trocknet und destillirt von Neuem, um die ersteren Antheile abzuscheiden und die letzteren bei Seite zu thun, die immer noch Krystalle enthalten könnten. Nach diesem Verfahren erhält man eine durchsichtige, farblose, äusserst flüchtige Flüssigkeit, deren Geruch den zwei schon vorher erwähnten Producten ähnlich, nur noch durchdringender, stechender ist; ihr Geschmack ist sauer und im höchsten Grade ätzend. An der Luft dampft sie und brennt mit röthlicher Flamme. Sie ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, löslich aber in Alkohol und Aether; auf dem Papier macht sie Oelflecken, die in der Wärme wieder verschwinden.

Die von der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle sind in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Sie sind krystallisirtes Kohlenstoffsesquichlorür und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,598 Grm. Substanz gaben 0,224 Grm. Kohlensäure;
II. 0,348 Grm. Substanz gaben 1,265 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	10,21	,,
Cl	,,	89,67.

Die Formel erfordert:

C_4	24	10,13
Cl_6	213	89,86
	237.	

Die farblose Flüssigkeit, durch wiederholtes Destilliren vom Kohlenstoffsesquichlorür gereinigt, gab:

I. 0,627 Grm. Substanz gaben 0,236 Grm. Kohlensäure;
II. 0,416 Grm. Substanz gaben 0,154 Grm. Kohlensäure;
III. 0,240 Grm. Substanz der Analyse Nro. II gaben 0,738 Grm. Chlorsilber;
IV. 0,341 Grm. Substanz gaben 1,047 Grm. Chlorsilber;
V. 0,599 Grm. Substanz gaben 41 Cb.C. Stickstoff bei 13° und 767 Millim. Barometerstand;
VI. 0,662 Grm. Substanz gaben 43,5 Cb.C. Stickstoff bei 14° und 767 Millim. Barometerstand.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	10,26	10,09	„	„	„	„
Chlor	„	„	75,86	75,74	„	„
Stickstoff	„	„	„	„	8,21	7,85
Sauerstoff	„	„	„	„	„	„

was der Formel entspricht:

$$C_{12}\,N_4\,Cl_{14}\,O_4,$$

welche erfordert:

C_{12}	72	10,9
N_4	56	8,5
Cl_{14}	497	75,6
O_4	32	4,9
	657	

und ausgedrückt werden kann durch:

$$\left.\begin{matrix} C_8\,N_4\,Cl_8 \\ O_4 \end{matrix}\right\} + C_4\,Cl_6.$$

Wenn wir das erste Glied dieser Formel mit dem ursprünglichen Producte vergleichen, so finden wir, dass einfache Oxydation stattfand. Es ist Dreifach-Chlorcyan, in welchem das Chlor durch Sauerstoff ersetzt ist.

Durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu dem gelben Producte entweicht ein Gas von starkem, durchdringendem Geruche, die Wände des Gefässes bedecken sich mit einer weissen, in Wasser löslichen Substanz, durch welche salpetersaures Silberoxyd in reichlicher Menge gefällt wird; beim Verflüchtigen verbreitet sie weisse Dämpfe; sie besteht aus Salmiak. Mit der Zeit scheidet sich auf dem Boden des Gefässes eine gelbe krystallinische Substanz ab, die ziegelroth wird; sie ist in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löst sie sich zum Theil. Die wein-

geistige, filtrirte Flüssigkeit trübt sich auf Zusatz von Wasser und setzt weisse, zerreibliche Krystalle von campherartigem Geruche ab; diese Krystalle verflüchtigen sich unter Zurücklassung von etwas Kohle und lösen sich in Alkohol, besser noch in Aether. Alles dieses sind Eigenschaften von Faraday's Kohlenstoffsesquichlorür.

Der auf dem Filter gebliebene unlösliche Theil, mit Kalium erhitzt, verbindet sich mit demselben unter Licht- und Ammoniakentwickelung, die Masse wird glänzend und schmilzt; bei fortgesetztem Erhitzen bleibt ein grünlicher Rückstand, der auf Zusatz von Wasser sich fast gänzlich in demselben löst; zurück bleibt eine weisse, gallertartige, in Säuren lösliche Substanz. Die rothe Substanz ist in siedender Aetzkalilösung und in Salpetersäure unter Ammoniakentwickelung löslich.

Alle diese Erscheinungen lassen sich besser beobachten, wenn man die Einwirkung des trocknen Ammoniaks studirt. Leitet man einen langsamen Strom von Ammoniakgas in die gelbe Flüssigkeit, so wird dieselbe trübe und gesteht bald unter Temperaturerhöhung zu einer weissen Masse. Bei fortgesetzter Einwirkung des Gases röthet sich die Masse, die Röhre erhitzt sich beträchtlich und ihre Wände bedecken sich mit einer rothen Substanz, zwischen der sich kleine weisse Krystalle befinden. Das Product hat seinen starken Geruch verloren und riecht eigenthümlich aromatisch.

Das so erhaltene Product ist sehr wenig in Wasser, in Alkohol und Aether zum Theil löslich; letztere Auflösungen setzen beim Abdampfen Kohlenstoffsesquichlorür, mit einer geringen Menge gelber Substanz verunreinigt, ab. Die Lösung reagirt schwach sauer und fällt salpetersaures Silberoxyd. Die unlösliche, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Substanz bleibt auf dem Filter als rothes Pulver zurück. Sollte dieselbe nicht *Mellon* enthalten? Bineau erhielt dasselbe aus ähnlichen Substanzen, durch trockne Destillation ammoniakalischer Verbindungen des Chlorcyans.

Bringt man Kalium mit der gelben Flüssigkeit zusammen, so entsteht durch Druck oder durch Temperaturerhöhung eine starke Detonation; man braucht nur einen Glasstab mit dieser Flüssigkeit zu befeuchten und damit ein Stückchen Kalium leicht zu berühren, um aufeinanderfolgende Detonationen mit röthlicher Flamme zu erzeugen.

Gewiss ist es Jedem aufgefallen, dass die Resultate der Ana-
se nicht immer genau mit der Berechnung übereinstimmen; diese
bedeutenden Differenzen haben theils in der ausserordentlichen
hwierigkeit, sich reine Producte zu verschaffen, theils in der
assweisen Verbrennung bei der Analyse ihren Grund. Diese
regelmässigkeiten erzeugen nothwendigerweise einen Verlust in
r Bestimmung verschiedener Elemente der Substanz.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass das Chlor bei sei-
r Einwirkung auf das Cyanquecksilber unter dem Einflusse der
nnenstrahlen eine gelbe, ölartige Flüssigkeit giebt, die in Was-
r unlöslich ist und sich in Alkohol und Aether löst; sie wird
rch die Wärme, durch Ammoniak, Kalium, Salpetersäure in
rschiedene Producte zerlegt, unter denen man stets Faraday's
hlenstoffsesquichlorür $C_4 Cl_6$ bemerkt.

Die Formel der gelben, ölartigen Flüssigkeit ist:

$$C_8 N_4 Cl_8 + C_4 Cl_6.$$

Wir zeigten, dass die Bildung dieses Körpers leicht zu er-
iren ist; die Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$C_8 N_4 Cl_8 + H_8 O_8 = C_4 Cl_6 + C_4 O_8 + N_2 H_8 Cl_2 + N_2;$$

$$N_2 H_4 Cl_2 + Cl_8 = H_8 Cl_8 + N_2.$$

Ferner zeigten wir die Gegenwart des Kohlenstoffsesquichlo-
rs, der Kohlensäure, der Chlorwasserstoffsäure und des Stickstoffs.

Das Kohlenstoffsesquichlorür $C_4 Cl_6$, von der Zersetzung des
$N_4 Cl_8$ unter Mitwirkung des Wassers herrührend, vereinigt
ch mit dem ersten Molecüle dieses Productes zu einer bestän-
gen Verbindung:

$$C_8 N_4 Cl_8 + C_4 Cl_6.$$

Die gelbe Flüssigkeit, wenn sie durch Feuer zersetzt wird,
tzt Kohlenstoffsesquichlorür ab, entwickelt Stickstoff und stellt
ne durchsichtige, farblose Flüssigkeit dar, deren Zusammen-
tzung ist:

$$C_8 N_4 Cl_4 + 2 (C_4 Cl_6) + C_4 Cl_6,$$

id lässt sich vom ersten Product ableiten; denn:

$$2 (C_8 N_4 Cl_8) = C_8 N_4 Cl_4 + 2 (C_4 Cl_6) + N_4.$$

Salpetersäure wirkt auf die gelbe Flüssigkeit oxydirend und
ebt ein Product, welches noch ätzender ist als die vorher-
henden; es wird ausgedrückt durch:

$$\left.\begin{matrix} C_8 N_4 Cl_8 \\ O_4 \end{matrix}\right\} + C_4 Cl_6.$$

Vorstehendem zufolge könnte man die Existenz drei verschiedener Chlorverbindungen des Cyans, ein Einfach-, Zweifach- und Dreifach-Chlorcyan annehmen, welche die Rolle der Säuren spielen und mit dem Kohlenstoffsesquichlorür verbunden sind. In dem Dreifach-Chlorcyan sind 4 Aequivalente Chlor durch 4 Aequivalente Sauerstoff ersetzt. Diese Producte bilden folgende Reihe:

$$C_8 N_4 Cl_4 + C_4 Cl_6 + 2\,C_4 Cl_6,$$
$$C_8 N_4 Cl_8 + C_4 Cl_6,$$
$$\left.\begin{matrix} C_8 N_4 Cl_8 \\ O_4 \end{matrix}\right\} + C_4 Cl_6.$$

Da das Kohlenstoffsesquichlorür vom Aether $C_4 H_5 O$ herstammt, so könnte man diese Verbindungen als chlorhaltige Aether betrachten, die durch Vereinigung des Chlorcyans mit dem Kohlenstoffsesquichlorür entstanden wären.

In einer nächsten Arbeit gedenke ich die Einwirkung des Chlors auf das Cyanquecksilber in seiner Auflösung in Alkohol, Holzgeist u. s. w. zu veröffentlichen.

IX.

Vermischte Notizen.

Aus den Verhandlungen der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur (naturwissenschaftl. Section) mitgetheilt

vom

Prof. Dr. **Göppert.**

1) *Künstliche Kohlenbildung auf nassem Wege.*

Bereits im vorigen Jahre theilte ich der Section einige Nachrichten mit über den mit glücklichem Erfolge gemachten Versuch, *Kohle auf nassem Wege* zu erzeugen, indem die zu diesem Versuche bestimmten Vegetabilien längere Zeit hindurch unter Zutritt der Luft in Wasser gelegt wurden, dessen Temperatur am Tage 80 Grad R. und des Nachts etwa 50 bis 60 Grad R. betrug. Auf diese Weise wurde von manchen Pflanzen schon nach einem Jahre, bei anderen erst in 2 Jahren ein Product erzielt, welches in seiner äussern Beschaffenheit von Braunkohle nicht *mehr zu unterscheiden* war, wiewohl ich eine der Beschaffenheit

der Steinkohlen ähnliche Bildung oder Kohle von schwarzer, glänzender Beschaffenheit durch dieses Verfahren selbst nach 2½ Jahren nicht erreichte. Diess gelang erst durch einen Zusatz von einer sehr kleinen Quantität von schwefelsaurem Eisen, etwa $\frac{1}{50}$ p. C., indem ich von der Ueberzeugung ausging, dass das in den Steinkohlen so häufige Schwefeleisen unstreitig aus den Pflanzen, welche zu ihrer Bildung beitrugen, stammt. Nun bin ich zwar weit davon entfernt, zu glauben, dass die Pflanzen der Vorwelt, ehe sie in die Schichten gehüllt wurden oder in diesem letztern Zustand selbst, sich in einer Flüssigkeit von so hoher Temperatur befunden haben sollten, sondern meine nur, dass die von mir gewählte Verfahrungsart, welche ich auch den Chemikern für Analysen, namentlich zur Erreichung geognostischer und geologischer Zwecke empfehle, dazu diene, den Kohlenbildungsprocess zu beschleunigen und insbesondere die Zeit zu ersetzen, die wir bei unserm vergänglichen Dasein in den Laboratorien nicht substituiren können. Es gehen hieraus neue, zu den früheren schon von mir seit mehr als zehn Jahren gelieferten Beweisen für die Bildung der Braun- und Steinkohle auf nassem Wege hervor, wie ich denn auch glaube, auf sehr ungezwungene Weise hieraus schliessen zu dürfen, dass es zur einstigen Bildung unserer Kohlenlager nicht eines so *unendlich langen Zeitraumes* bedurfte, als die Geologen gewöhnlich anzurechnen geneigt sind. Auch dient die obige Methode dazu, die Bildung der fossilen Harze recht anschaulich zu machen. Venetianischer, auf diese Weise mit Zweigen von *Pinus Larix* oder dem Lärchenbaume digerirter Terpentin hatte unter gleichzeitig erfolgter Veränderung seines specifischen Geruches schon nach einem Jahre fast die Fähigkeit verloren, sich in Weingeist aufzulösen, näherte sich also in dieser Beziehung schon dem *Bernstein*, der bekanntlich vom Weingeist fast gar nicht aufgenommen wird. Man wird es wohl nicht ganz unwahrscheinlich finden, dass es gelingen könnte, mehrere ihrem Ursprunge nach in das Pflanzenreich, nicht in das Mineralreich gehörende Harze, wie Retinasphalt, Bernstein und dergl., *künstlich darzustellen.*

Bei Gelegenheit der Vorzeigung zweier in einer in dem untern Tertiärsande von der Hardt bei Creuznach gefundenen Schwerspathkugel enthaltenen Pinus-Zapfen, der ersten in diesem in Wasser *absolut unlöslichen Mineral* entdeckten vegetabilischen Reste,

suchte der Unterzeichnete aus der Beschaffenheit der Vegetation zu beweisen, dass die Katastrophe, welche die Fossilisation mehrerer Braunkohlenlagen einleitete, sich im Frühjahr oder Frühsommer ereignet haben dürfte. Herr Berghauptmann v. Dechen hatte die Güte, dieses interessante Fossil zur Untersuchung mitzutheilen.

Prof. Dr. Göppert, z. Z. Secretair.

2) *Aufbewahrung der Kartoffeln.*

Herr Dr. phil. Krocker giebt einen Bericht über die chemische Untersuchung von Kartoffeln, welche in Oberschlesien in Schwirklan, so wie in Marklowitz (Kreis Rybnik) aufbewahrt worden waren und von denen ein Theil ungefähr dreissig, ein anderer Theil drei bis vier Jahre in der Erde, einem strengen Lehmboden, vergraben gelegen hatten. Es gab diess Veranlassung, zunächst, so weit es die Zeit erlaubte, auf die Veränderungen, welche die stickstoffhaltigen Substanzen von Kartoffeln, Pflanzeneiweiss und Pflanzencaseïn während des Fäulnissprocesses erleiden, so wie die hierzu erforderlichen Bedingungen näher einzugehen. In Bezug auf die letzteren wurde besonders hervorgehoben, wie die genannten stickstoffhaltigen Substanzen nicht fähig seien, von selbst eine Metamorphose zu erleiden, wenn das Wasser, eine Bedingung ihrer Umsetzung, ausgeschlossen ist. Dieselben Substanzen gehen im trockenen Zustande nicht in Fäulniss über, die letztere kann also verhindert oder unterbrochen werden durch Austrocknung, welche auch in dem in Rede stehenden Fall Ursache der Erhaltung eines grossen Theils der nährenden Bestandtheile ist. Es waren die Kartoffeln, welche dreissig Jahre in einem strengen Lehmboden gelegen hatten, in eine weisse, leicht zu Mehl zerfallende Masse verändert, welcher die Schale nur lose anhing, das Stärkemehl mit den ihm eigenthümlichen Eigenschaften ganz erhalten, so wie der Inhalt an Eiweiss und Caseïn sich etwa nur um ein Drittheil ihres normalen Gehaltes vermindert hatte. Die Masse wurde an den Fundörtern, mit anderem Mehl verbacken, als Brodnahrung bald consumirt.

Kartoffeln, welche nur drei bis vier Jahre, auf diese Weise aufbewahrt, im Boden gelegen hatten, erschienen bei Verminderung der Hälfte ihres Wassergehaltes von ziemlich fester Con-

sistenz, platt gedrückt und verbreiteten einen ziemlich starken Geruch nach faulem Käse, welcher von den Zersetzungsproducten eines Antheils Eiweiss und Caseïns herrührte.

Die Austrocknung zeigte sich jedoch bereits so weit vorgeschritten, dass die weitere Fäulniss der noch erhaltenen stickstoffhaltigen Substanz, deren Gehalt noch etwas grösser als bei den früher erwähnten war, nicht mehr stattfand. Sie wurden an der Luft sehr bald vollkommen geruchlos oder behielten nur den eigenthümlichen Kartoffelgeruch. Es ist diese Thatsache um so wichtiger, als die Methode auch für kranke Kartoffeln Anwendung finden könnte und nicht zu zweifeln ist, dass dieser Process der Austrocknung unter günstigen Bedingungen verkürzt werden kann. Sicher wenigstens dürfte hierdurch eine neue Richtung in Bezug auf zweckmässige Methoden zur Aufbewahrung der Kartoffeln angedeutet werden.

3) *Coniferenzapfen aus der Braunkohle.*

Der Secretair der naturwissenschaftlichen Section, Dr. Göppert, legte der Versammlung Coniferen-Holz nebst sehr wohl erhaltenen Zapfen vor, die auf Arnoldsgrube bei Tarnowitz in einem Braunkohlenflötze, ganz nahe über der Galmeilage, in 11 Lachtern Tiefe gefunden und ihm von den HHrn. Kaufmann Bloch und Ober-Hütteninspector Mentzel gütigst mitgetheilt worden waren. Diese Zapfen erregen in sofern Interesse, als sie fast völlige Uebereinstimmung mit den Zapfen der Zwergkiefer oder dem Knieholz *(Pinus Pumilio)* zeigen. Früher schon hatte er jene Art aus der Braunkohlengrube zu Alleringersleben bei Helmstädt und aus Rauschen in Preussen durch Herrn Dr. Thomas erhalten.

4) *Meteorsteinfall.*

Der Secretair der geographischen Section, v. Boguslawski, theilte den vom Herrn Apotheker Beinert in Charlottenbrunn eingegangenen Bericht über den Meteorsteinfall am 14. Juli d. J. zu Braunau in Böhmen mit, wozu Herr Beinert ein ihm von der k. k. Behörde zu Braunau mit anerkennenswerther Liberalität zu wissenschaftlichen Untersuchungen überlassenes Stück des einen Meteorsteines, so wie auch die von dem Herrn v. Heyden auf-

genommenen Situationszeichnungen und Abbildungen der gefundenen Meteormassen eingeschickt hatte.

Am 14. Juli des Morgens um drei Viertel auf 4 Uhr, als der östliche Horizont in schöner reiner Morgenröthe erglühte und unbewölkt war, den westlichen dagegen tief unten eine dunkle Wolkenwand verhüllte, wurden die Bewohner der Stadt und Umgegend von Braunau in Böhmen durch zwei aufeinanderfolgende heftige Explosionen von Kanonenschussstärke, und zwar in dem Zeitraume, der zum Abfeuern einer Doppelflinte nöthig ist, aus dem Schlafe geweckt und in Schrecken gesetzt. Es war durch das ganze Braunauer Ländchen, von Hutberg aus bis Wünschelburg und Albendorf in der Grafschaft Glatz, also längs des Quadersandsteinzuges, der in der Heuscheuer endigt, ein heftiges, mehrere Minuten andauerndes Sausen und Brausen hörbar. Die Menschen eilten an die Fenster und in's Freie, so auch der von wissenschaftlichem Eifer beseelte k. k. Oberförster Hr. Pollack in Braunau, dem ich die folgenden Nachrichten zu verdanken habe:

„Es bildete sich bei sonst ziemlich wolkenfreiem Himmel, an dem noch einige Sterne glänzten, über dem von Braunau aus nordwestlich gelegenen Dorfe Hauptmannsdorf eine kleine schwarze Wolke, die sich während ihres Hin- und Hertreibens zu einem horizontalen, anscheinend klafterlangen Streifen geformt hatte. Diese Wolke sah man mit einem Male in feuriges Erglühen versetzt und nach allen Richtungen Blitze zucken, gleichzeitig zwei Feuerstreifen scheinbar aus ihr nach der Erde niederfahren, worauf die beschriebenen Kanonenschläge erfolgten. Gleich darauf erblickte man an dem Puncte der feurigen Wolke eine aschgraue Wolke von rosettenartigem Umriss längere Zeit stehen, die sich nach Nordost und Südwest theilend, in Streifen auslief und endlich verschwand, wobei es deutlich wahrzunehmen war, in welcher grossen Bewegung sich die Luft in jenem Puncte befand. Auf Grund dieser Erscheinung machte Herr Pollack sofort den sehr richtigen Schluss auf einen Meteorsteinfall, während die meisten anderen Menschen der Meinung waren, es müsse der Blitz an mehreren Orten eingeschlagen haben. Hierauf verbreitete sich auch alsbald die Nachricht, dass diess der Fall bei Hauptmannsdorf gewesen sei, wo der Blitz in die Böschung eines Ackerraines, 100 Schritte vom Dorfe entfernt, eingeschlagen habe. Diese Nach-

richt fand man in sofern bestätigt, als auf diesem, 1200 Schritte nordöstlich von der Stadt Braunau entfernten Puncte ein 3 Fuss tiefes Loch in der Erde vorgefunden wurde, worin sich eine glühende Masse befand, *die um* 10 *Uhr des Vormittags, also* 6 *Stunden nach ihrem Fall, noch so heiss war, dass keine menschliche Hand sie anzufassen vermochte, ohne sich zu verbrennen.* Ein Mann Namens Joseph Tepper aus Hauptmannsdorf hatte sie niederfallen sehen, der auch unverzüglich von der Oberamtsbehörde zu Braunau protokollarisch vernommen wurde, die sich, wie Herr Pollack, um die nähere Constatirung dieses Falles grosse Verdienste erwarb, für welche ihr die Wissenschaft stets dankbar sein wird. Diese Meteormasse, deren Gewicht 42 Pfund 6 Loth österreichisches Gewicht beträgt, wurde an das k. k. Oberamt in Braunau zu Händen des Hrn. Oberamtmann Slawskowsky abgeliefert, von dem aus sie an das k. k. Museum in Wien befördert werden wird. Die äussere Form derselben beschreibt ein unregelmässiges, verschobenes Viereck, dessen Flächen über und über mit Concavitäten bedeckt sind, deren Einfassungen ziemlich deutlich sechseckige, mehr oder weniger in's Längliche gezogene Zellen bilden (wahrscheinlich im Moment des Erstarrens gebildet. v. B.). Die ganze Masse ist äusserlich eisengrau angelaufen und nur in den tieferen Puncten einiger dieser Zellen mit einem gelbbraunen Ueberzuge, auf welchem kleine glimmerartige, metallisch glänzende Blättchen sitzen, bedeckt. Auf dem Bruche zeigt sich ein deutlich krystallinisch-blättriges Gefüge von einem Metallglanze, der zwischen Blei und Zink mitten inne zu stellen ist, erglüht im Schmiedefeuer sehr rasch und lässt sich unterm Hammer leicht strecken, auch mit der Stahlfeile bearbeiten, wobei sie sich rasch und stark erhitzt. — Nächst dem Vorfall in Hauptmannsdorf verbreitete sich die Nachricht, der Blitz habe auch zu gleicher Zeit in das $\frac{1}{4}$ Stunde von der Stadt gelegene Dominialhaus, in dem sogenannten Ziegelschlage, welches ein armer Familienvater Namens Pohl bewohnt, ohne zu zünden, eingeschlagen. In Folge dessen verfügte sich der Herr Oberförster Pollack auch dahin und fand in dem Schindeldache des Hauses ein kopfgrosses Loch, ausserdem eine Latte, einen Sparren, den Lehmstrich nebst dem darin liegenden Holze diagonal durchgeschlagen und unten in der südöstlichen Bindewand der Schlafkammer von drei Kindern eine gewaltige Zertrümmerung, welche anfangs den erschreckten Kin-

dern den Ausgang versperrt hatte. Unter diesen Trümmern wurde das Meteor mit vielem Fleiss gesucht, jedoch erst am 15. d. M. von Herrn Pollack gefunden und ebenfalls an oben genannte Behörde abgeliefert. Es besitzt dasselbe ein Gewicht von 30 Pfd. 16 Lth. und ist blos in der äussern Form, die mit einer colossalen Austerschale eine Aehnlichkeit hat, von dem in Hauptmannsdorf niedergefallenen Stück verschieden. Die sechseckigen Concavitäten sind bei diesem Stück weit deutlicher, tiefer und mit mehr röthlich-braunem Oxyd belegt. Das beim Durchschlagen des Estrichs eingeschmolzene unverbrannte Stroh giebt demselben, in der Ferne gesehen, einen Goldglanz.

Beinert."

Dieser Meteorsteinfall gewährt dadurch noch ein ganz besonderes Interesse, weil er, wenn wir nicht irren, nächst dem zu Agram im Jahre 1751 beobachteten, zu den wenigen *völlig beglaubigten* gehört.

Nach Hrn. Johl's unter der Anleitung des Hrn. Beinert ausgeführter Untersuchung haben sich als Bestandtheile des Meteorsteines ergeben: *Nickelhaltiges Eisen* nebst kleinen Spuren von Mangan, Zinn, Magnesia, Alkali, Chlor und Schwefel.

Im Allgemeinen konnten die Herren Professoren Duflos und Fischer diese Resultate nur bestätigen. Das spec. Gewicht beträgt 7,782. *Eisen* ist der vorherrschende Bestandtheil und kann annäherungsweise wohl auf 97 p. C., das *Nickel* auf höchstens 3 p. C. geschätzt werden. Die übrigen Stoffe, von denen sie von den oben erwähnten nur *Chlor* und *Magnesia* unzweifelhaft nachzuweisen vermochten, sind nur in äusserst kleinen Quantitäten vorhanden. Ausserdem haben sie sich noch von der Gegenwart von Kalk überzeugt.

Er gehört also zu den gediegenen Meteorsteinen, während die am 22. März 1841 zu Seifersholz bei Grünberg herabgefallenen Steine, von denen unsere Sammlung ein sehr vollständiges Exemplar durch die Güte des Herrn Apotheker Weimann zu Grünberg besitzt, wegen ihres überwiegenden Gehaltes an Erden zu den gediegenen erdigen zu rechnen sind, über welche unsere Verhandlungen vom Jahre 1841, 8. 52—58 das Nähere enthalten.

v. Boguslawski. Göppert.

X.

Berichtigung.

(Ann. de Chim. et de Phys. Août 1847.)

In der Abhandlung von Kuhlmann (Bd. XLI dieses Journals) muss die Tabelle S. 426 u. f. durch die folgende ersetzt werden.

Nummer.	Art des im Jahre 1846 angewendeten Düngers auf ein Hectare.
1.	Kein Dünger.
2.	200 Kilogramme Salmiak allein.
3.	200 Kilogrm. Salmiak und 300 Kilogrm. kieselsaures Kali.
4.	300 Kilogrm. kiesels. Kali für sich.
5.	200 Kilogrm. Salmiak und 300 Kilogrm. krystallisirtes kohlensaures Natron.
6.	300 Kilogrm. krystallisirtes kohlensaures Natron für sich.
7.	200 Kilogrm. Salmiak und 150 Kilogrm. krystallis. phosphors. Natron.
8.	150 Kilogrm. krystallis. phosphors. Natron für sich.
9.	200 Kilogrm. Salmiak und 300 Kilogrm. Knochenasche.
10.	300 Kilogrm. Knochenasche für sich.
11.	200 Kilogrm. Salmiak und 1000 Kilogrm. Tabaksasche.
12.	1000 Kilogrm. Tabaksasche für sich.
13.	200 Kilogrm. Salmiak und 4000 Kilogrm. Steinkohlenasche.
14.	4000 Kilogrm. Steinkohlenasche.
15.	200 Kilogrm. Salmiak und 200 Kilogrm. Kochsalz.
16.	200 Kilogrm. Kochsalz allein.
17.	200 Kilogrm. Salmiak und 500 Kilogrm. gebrannter Gips.
18.	500 Kilogrm. gebrannter Gips.
19.	200 Kilogrm. Salmiak und 500 Kilogrm. geschlämmte Kreide.
20.	500 Kilogrm. geschlämmte Kreide.
21.	300 Kilogrm. gelöschter Kalk.
22.	200 Kilogrm. Chilisalpeter und 300 Kilogrm. gelöschter Kalk.
23.	200 Kilogrm. Chilisalpeter.
24.	800 Kilogrm. Leinsamen.
25.	800 Kilogrm. Rüböl.
26.	800 Kilogrm. Steinkohlentheer.

Literatur.

Handbuch der Chemie von Leopold Gmelin. Vierte Auflage. 24ste bis 25ste Lieferung. IV. Band. Bogen 17—32. Heidelberg 1847, Universitäts-Buchhandlung von K. Winter.

Dumas's Handbuch d. angewandten Chemie. Von Buchner. 38. Lieferung. Bogen 21—30 des 8. und letzten Bandes. Nürnberg 1847, bei J. L. Schrag.

Lehrbuch der pharmaceutischen Technik. Für Apotheker, Chemiker, chemische Fabricanten, Aerzte und Medicinal-Beamte. Von Dr. Friedrich Mohr. Mit 300 in den Text eingedruckten Holzstichen. Braunschweig 1847, bei Vieweg und Sohn.

Drittes Supplement zu dem Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie von C. F. Rammelsberg, Professor zu Berlin. Berlin 1847, Verlag von C. G. Lüderitz.

Volksfassliches Handbuch der Chemie von Dr. F. A. Walchner. Erster Band. Unorganische Chemie. Vierte Lieferung. Stuttgart 1847, J. B. Müller's Verlag.

Kritische Uebersicht der herrschenden Theorien über die Constitution der organischen Verbindungen. Von J. Castell, Dr. phil. Zürich 1847, Druck von F. Schulthess.

Grundriss der systematischen Chemie. Entwurf einer Statik und Dynamik der chemischen Kräfte. Von Julius Loth. Chemie der anorganischen Körper. Leipzig 1847, C. W. B. Naumburg.

XI.

Ueber das Aequivalent des Titans.

Von

Isidor Pierre.

(Ann. de Chim. et de Phys. XX, 257.)

Wenn man die Arbeiten prüft, die zu verschiedenen Zeiten über das Titan veröffentlicht worden sind, so wird man finden, dass die Bestimmung seines Aequivalents einer neuen Prüfung bedarf.

Heinrich Rose hatte ursprünglich nach mehreren Methoden Zahlen erhalten, die zwischen 380 und 450 differiren. Er wendete zur Bestimmung Schwefeltitan an, überzeugte sich aber bald von der Schwierigkeit, Schwefeltitan frei von Titansäure darzustellen.

Bei der letzten Untersuchung über diesen Gegenstand bediente sich Rose des Chlorürs, das er durch Wasser zersetzte; die Titansäure, die durch diese Zersetzung entstanden war, wurde durch Ammoniak gefällt und die filtrirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, um das Chlor als Chlorsilber abzuscheiden.

Diese Methode gab ihm die Zahl 303,686 für das Aequivalent des Titans.

Es würde vielleicht Verwegenheit von meiner Seite sein, dieselbe Frage nach einem so grossen Meister aufzunehmen, wenn ich nicht der Ansicht wäre, dass das Verfahren, das Gay-Lussac aufstellte und Pelouze zur Aequivalentbestimmung des Phosphors, Stickstoffs, Arseniks, Siliciums benutzte, mit Vortheil auch auf das Titan angewendet werden könnte, vorzüglich wenn man Silberlösungen, die nach dem Gewichte titrirt sind, anwendete. Diess sind die Gründe, die mich bewogen, die von Rose *erhaltenen Resultate zu controliren.*

Das Verfahren war folgendes:

Chlortitan, das in einer an dem einen Ende ausgezogenen Glasröhre enthalten war, wurde in eine dünne, völlig trockene Glasröhre gebracht, die an dem einen Ende geschlossen, an dem anderen ausgezogen und an der Verengung mit einem Trichter versehen war. Der Trichter diente zum Eingiessen der Flüssigkeit in die kleine Röhre; darauf wurde die ausgezogene Stelle vor dem Löthrohre zugeschmolzen und der Trichter gereinigt und gut getrocknet.

Die Differenz des Gewichtes vor und nach dem Füllen gab das Gewicht der angewendeten Menge Chlortitan.

Die Röhre mit der Flüssigkeit wurde darauf in ein Glas mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, das zum vierten Theile mit destillirtem Wasser angefüllt war, und durch Schütteln die Röhre zerbrochen; ohne das Glas zu öffnen, sucht man durch öfteres Schütteln das Verschwinden der weissen Nebel zu beschleunigen, die sich anfänglich über der Flüssigkeit erzeugen. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würde man sich der Gefahr aussetzen, eine kleine Menge Chlorwasserstoffsäure entweder durch zu zeitiges Oeffnen der Flasche, oder durch zu frühes Hineingiessen der Silberlösung zu verlieren.

Uebrigens verfährt man gänzlich nach dem von Pelouze angegebenen Verfahren.

Das Chlortitan, dessen ich mich bediente, war aus dem geglühten künstlichen Titanoxyd und nicht aus dem Rutil dargestellt. Es enthielt keine Spur Eisen, eben so wenig Chlorsilicium, denn bei seiner Rectification wurden die zuerst condensirten Theile bei Seite gesetzt, bis sein Siedepunct constant war.

Ich erhielt folgende Zahlen:

I.	Angewendete Substanz	0,8215 Grm.
	Silber	1,84523 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,60623 Grm.
Titan durch Differenz	0,21727 „

Diese Resultate geben für das Aequivalent des Titans die Zahl 314,76.

II.	Angewendete Substanz	0,774 Grm.
	Silber	1,73909 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,57136 Grm.
Titan durch Differenz	0,20264 „

Diese Resultate geben für das Aequivalent des Titans die Zahl 314,37.

III. Angewendete Substanz	0,7775 Grm.
Silber	1,74613 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,57367 Grm.
Titan durch Differenz	0,20383 „

Daraus folgt für das Aequivalent des Titans die Zahl 314,94.

IV. Angewendete Substanz	0,716 Grm.
Silber	1,61219 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,52966 Grm.
Titan durch Differenz	0,18634 „

Aequivalent des Titans 311,84.

V. Angewendete Substanz	0,8085 Grm.
Silber	1,82344 „

Daraus berechnet:

Chlor	0,59907 Grm.
Titan durch Differenz	0,20943 „

Aequivalent des Titans 309,38.

Die Röhren, die zu den drei ersteren Versuchen dienten, waren zu gleicher Zeit gefüllt worden, ohne jedesmal die Röhre, die das Chlortitan enthielt, wieder zu verschliessen. Die Röhren zu den beiden letzten Versuchen waren nicht zu gleicher Zeit gefüllt worden, die Hauptröhre wurde also zu der jedesmaligen Füllung von Neuem geöffnet.

Die drei zuerst erhaltenen Zahlen stimmen völlig überein, die beiden letzteren weichen aber bedeutend ab. Ich schrieb diese Abweichungen einer theilweisen Zersetzung des Chlortitans zu, die durch den Einfluss der Feuchtigkeit der Luft während des Füllens entstanden wäre.

Diese Vermuthung wurde bald zur Gewissheit.

Ich hatte nämlich zwei andere Proben des Chlortitans aufgehoben, das zu gleicher Zeit wie das vorhergehende dargestellt worden war; die eine dieser Proben befand sich in einer Röhre, die nur ein Mal, Behufs der Füllung zweier Thermometer, geöffnet worden war; die andere hatte zur Dichtigkeitsbestimmung des Chlortitans gedient und war also längere Zeit dem Einflusse

der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt gewesen. Die erste dieser Proben gab mir bei zwei aufeinander folgenden Versuchen nachstehende Resultate; die Röhre wurde dabei zweimal geöffnet:

I. Angewendete Substanz 0,6325 Grm.
Silber 1,42230 „

Daraus berechnet:

Chlor 0,46728 Grm.
Titan durch Differenz 0,16522 „

Aequivalent des Titans **313,41.**

II. Angewendete Substanz 0,8155 Grm.
Silber 1,83705 „

Daraus berechnet:

Chlor 1,60354 Grm.
Titan durch Differenz 0,21196 „

Aequivalent des Titans **311,30.**

Die zweite Probe gab nachstehende Resultate:

Angewendete Substanz 0,8165 Grm.
Silber 1,83889 „

Daraus berechnet:

Chlor 0,59782 Grm.
Titan durch Differenz 0,20868 „

Aequivalent des Titans **309,41.**

Es ist also fast unmöglich, selbst bei der grössten Sorgfalt, die Zersetzung einer geringen Menge Chlortitan zu vermeiden; daraus folgt eine beständige Verminderung der Menge Titan, die in einem gegebenen Gewichte des Chlortitans enthalten ist. So oft man eine Röhre füllt, öffnet man den ausgezogenen Theil des Rohres, welches das Chlorür enthält; dadurch setzt sich, unter dem Einflusse der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft, stets ein wenig Titanoxyd an dem Ende des ausgezogenen Theiles ab, die durch diese Zersetzung freigewordene Chlorwasserstoffsäure fällt vermöge ihrer grössern Dichtigkeit in die Röhre herab und das überschüssige Chlor vermindert daher die relative Menge des Titans.

Demzufolge glaube ich, dass man sich der Wahrheit am meisten nähert, wenn man das Mittel der drei erst erhaltenen Resultate benutzt, welche mit Chlortitan angestellt wurden, welches ich für rein hielt:

314,76
314,37 } Mittel 314,69.
314,94

Diese Zahl ist noch beträchtlich von der Zahl 355 verschieden, die man aus der Dichtigkeit des Chlortitandampfes berechnet, welche nach Dumas 6,836 ist.

Andererseits würde die Dichtigkeit des Dampfes, aus dem Aequivalent 314,69 berechnet, sein: 6,614.

Wenn man in Erwägung zieht, dass die von Dumas beobachtete Dichtigkeit vor ungefähr 20 Jahren berechnet wurde und man damals als Ausdehnungscoëfficienten der Luft 0,00375 anstatt 0,00367 annahm, so ist leicht einzusehen, dass dieser Umstand ein zu grosses Resultat geben musste, dass aber andererseits die Zahlen 6,614 und 6,836 innerhalb der Grenzen der Fehlerquellen bei Bestimmungen der Dichtigkeit von Dämpfen bei so hoher Temperatur und einer so leicht zersetzbaren Substanz liegen.

Die durch vorstehende Arbeit erhaltenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenfassen, dass

1) das Aequivalent des Titans beträchtlich erhöht werden muss; ich schlage dafür die Zahl 314,69 anstatt der von H. Rose angenommenen 303,686 vor;
2) wenn man eine ausgezogene Röhre, die Titanchlorür enthält, mehrmals öffnet und das Aequivalent des Titans mittelst dieses Chlorürs bestimmen will, so fallen die erhaltenen Zahlen um so geringer aus, als die Quantität des Titanchlorürs in dem Rohre minder beträchtlich ist.

Ich überzeugte mich, dass die Abnahme bis zu 298,58 gehen kann, wenn man ungefähr 20 Minuten lang die ausgezogene Spitze einer Röhre von 3—4 Cubikcentimetern Inhalt offen lässt, die ungefähr 1,5 Grm. desselben Chlorürs enthielt, was mir die Zahlen 314,76, 314,17 und 314,94 gegeben hatte.

XII.

Ueber eine neue Chlorverbindung des Titans und einige andere Verbindungen dieses Metalles.

Von

Ebelmen.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 385.)

Die Untersuchung einiger titanhaltiger Mineralien hat in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Zusammensetzung der Oxyde des Titans hingelenkt. Das Peroxyd oder die Titansäure war die einzige Verbindung, deren Formel man genau festgestellt hatte; längst ist es jedoch bekannt, dass es ausser dieser Verbindung noch andere, weniger Sauerstoff enthaltende, giebt. Wenn man Titansäure bei hoher Temperatur in einem Tiegel erhitzt, so wird sie schwarz und verliert nach Berthier 5 oder 6 p. C. an Gewicht; bringt man andererseits Auflösungen von Titansäure in Säuren mit gewissen Metallen, wie z. B. mit Zink, Kupfer und selbst mit Silber, zusammen, so entsteht eine blaue Färbung; sie geben dann mit Ammoniak schwarze oder blaue Niederschläge, die nach einiger Zeit unter Wasserstoffentwickelung weiss werden. Die Zusammensetzung des unter diesen verschiedenen Umständen entstandenen Oxydes ist bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt worden. Fuchs wurde durch seine Untersuchung über die Zusammensetzung des Sphens veranlasst, Ti_2O_3 als die Formel des Oxydes anzunehmen; eben so bestimmten die Form und die Zusammensetzung verschiedener Arten von Titaneisen H. Rose, anzunehmen, dass diese Mineralien das Titan als Sesquioxyd Ti_2O_3 und nicht als Titansäure enthielten.

Die Versuche, die ich in gegenwärtiger Arbeit anführen will, zeigen, dass es wirklich eine Verbindung des Titans mit dem Sauerstoff giebt, welche die Formel des Sesquioxydes hat. Ausser dieser Verbindung, die nicht isolirt worden ist, habe ich das entsprechende Chlorür erhalten und konnte zu gleicher Zeit die Charaktere der Titansesquioxydsalze studiren. Ich beginne meine

Abhandlung mit der Beschreibung dieses Chlorürs und der Nebenproducte, die man bei seiner Darstellung erhält.

Titansesquichlorür.

Ich erhielt das Titansesquichlorür durch Behandeln des Chlorids mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur. Der Apparat, welcher zur Reduction diente, bestand 1) aus einer grossen Flasche, aus welcher sich Wasserstoff entwickelte; 2) aus einer kleinen Waschflasche, an welche eine Röhre, die mit schwefelsaurem Silberoxyd getränkten Bimsstein enthielt, sich anschloss; 3) aus einem Chlorcalciumrohr, welchem ein anderes, mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefülltes folgte, und 4) aus einer tubulirten Retorte, welche das Titanchlorid enthielt. Eine gebogene Röhre ging durch den Tubulus, tauchte in die Flüssigkeit und diente dazu, den gereinigten und getrockneten Wasserstoff in die Retorte zu leiten. An den Hals der Retorte war ein langes Rohr von Porcellan oder grünem Glas befestigt, das noch ein gutes Stück aus dem Ofen herausragte. An dem Ende des Reductionsrohres befand sich eine tubulirte Vorlage zum Auffangen des flüssigen Chlorürs, welches, wie reichlich auch Wasserstoff vorhanden sein mochte, sich der Einwirkung desselben entzog. Bediente man sich zur Reduction eines Rohres aus grünem Glase, so wurde dasselbe in Kupferblech eingewickelt.

Der Wasserstoffentwickelungsapparat wird erst dann mit der Retorte in Verbindung gesetzt, wenn alle Luft aus ihm ausgetrieben ist. Man erhitzt darauf das Reductionsrohr bis zum Rothglühen und auch gelinde die Retorte, welche das Titanchlorid enthält. Das Sesquichlorür verdichtet sich in der Röhre an der Stelle, wo sie aus dem Ofen heraustritt; um das Verstopfen der Röhre zu verhindern, brachte ich von Zeit zu Zeit einen Glasstab hinein. Die Operation wurde fortgesetzt, bis kein flüssiges Chlorür mehr in der Retorte war. Um das neu erhaltene Product vom flüssigen Chlorür zu befreien, erhitzte man gelinde denjenigen Theil des Reductionsrohres, in welchem es sich verdichtet hatte, und liess den Apparat erkalten, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen. Darauf liess ich das feste Chlorür in ein *trocknes Glas mit weiter* Oeffnung und eingeriebe*nem Stöpsel fallen, oder brachte* es besser noch in eine an dem

einen Ende verschlossene Röhre, deren anderes Ende vor der Lampe zugeblasen wurde.

Das so erhaltene neue Titanchlorür besteht aus dunkelvioletten breiten Schuppen von starkem Glanze. Es ist sehr wenig haltbar. Beim Erhitzen in einer Platinschale unter Luftzutritt stösst es dicke Dämpfe von Chlorid aus und es bleibt Titansäure zurück. Dieselbe Zersetzung scheint auch bei gewöhnlicher Temperatur, obwohl viel langsamer, vor sich zu gehen. So wird das Sesquichlorür, das man einige Zeit in Gläsern aufbewahrt, an seiner Oberfläche weiss und bildet weisse Dämpfe, wenn man es von Neuem mit feuchter Luft in Berührung bringt; es geschieht dieses nie mit einem frisch bereiteten.

Das Titansesquichlorür ist flüchtig, weit weniger jedoch als das Chlorid. Wenn es rein ist, bildet es an der Luft keine Dämpfe, zieht aber Feuchtigkeit aus derselben an und wird zu einer Flüssigkeit; Wasser löst es unter Wärmeentwickelung. Die Auflösung ist von violett-rother Farbe, durch längeres Aussetzen an die Luft wird sie vollkommen entfärbt und es bildet sich ein Bodensatz von Titansäure. Beim Abdampfen dieser Auflösung bis zur Trockne entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und man erhält ein blaues Oxychlorür.

Analyse.

Um die Zusammensetzung des violetten Chlorürs zu ermitteln, wurde eine gewisse Menge in einem trocknen und gut verschlossenen Glase abgewogen. Ich brachte dann Wasser hinzu, darauf einige Tropfen Salpetersäure, welche sogleich die Auflösung des Sesquichlorürs unter Stickoxydentwickelung entfärbten. Gewöhnlich blieben einige Theilchen ungelöst zurück (Titan, blaues Titanoxyd), diese wurden auf einem kleinen Filter gesammelt und ihr Gewicht von dem der ursprünglich angewendeten Substanz abgezogen. Die Titansäure wurde von der salpetersauren Flüssigkeit durch Ammoniak abgeschieden, von der Flüssigkeit abfiltrirt und der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen; die Waschwasser wurden mit Salpetersäure angesäuert und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

I. 0,758 Grm. violettes Chlorür gaben 0,007 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,403 Grm. Titansäure und 2,067 Grm. Chlor*silber*.

Man operirte demnach bei dieser Analyse nur mit 0,751 Grm. Chlorür.

II. 0,678 Grm. gaben 0,008 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,359 Grm. Titansäure und 1,827 Grm. Chlorsilber.

Man operirte bei dieser Analyse nur mit 0,670 Grm. Chlorür.

III. 0,476 Grm. gaben 0,002 Grm. unlöslichen Rückstand und 0,250 Grm. Titansäure, die durch Ammoniak gefällt worden war.

Das Chlor wurde nicht bestimmt.

Aus diesen drei Analysen folgt für die Zusammensetzung des violetten Chlorürs:

	I.	II.	III.	Mittel.
Titan	32,3	31,7	31,6	31,9
Chlor	67,9	67,2	„	67,6
	100,2	98,9		99,5.

Die Formel:

$$Ti_2 Cl_3$$

würde geben:

Titan	606,2	31,3
Chlor	1327,8	68,7
	1934,0	100,0.

Die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Resultaten erscheint sehr unbedeutend, besonders wenn man die so grosse Veränderlichkeit der analysirten Verbindung in Betracht zieht. Die Formel, welche ich dem violetten Chlorür gab, wird ausserdem noch durch andere Versuche bestätigt.

Das violette Chlorür verwandelt sich bei seiner Auflösung in Wasser wahrscheinlich in chlorwasserstoffsaures Titansesquioxyd. Mit dieser Auflösung erhält man folgende Reactionen:

Fixe Alkalien und Ammoniak geben mit der Lösung des violetten Sesquichlorürs einen dunkelbraunen Niederschlag, der schnell seine Farbe ändert und nach und nach schwarz, blau und endlich ganz weiss wird; zu gleicher Zeit entwickelt sich Wasserstoff. Der zuerst erhaltene braune Niederschlag ist ohne Zweifel das Hydrat des Titansesquioxydes. Da er aber erst nach Zersetzung einer gewissen Menge Wasser blau wird, so kann man daraus schliessen, dass das blaue Oxyd nicht die Zusammensetzung des Sesquioxydes haben kann, sondern nothwendigerweise zwischen *letzterer Verbindung und der* Titansäure liegen muss.

Die kohlensauren Alkalien bewirken fast die nämliche Reaction wie die kaustischen Alkalien. Es entwickelt sich Kohlensäure, darauf Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff ist auf die Auflösung des violetten Chlorürs ohne Einfluss; Schwefelammonium erzeugt einen braunen Niederschlag, der von derselben Natur zu sein scheint wie der durch die Alkalien gebildete; er verwandelt sich ebenfalls unter Wasserstoffentwickelung in Titansäure.

Die Cyanüre bewirken einen zimmtbraunen Niederschlag, der nach einiger Zeit grün wird. Chlor bringt diese Farbenänderung sogleich hervor.

Die Auflösung des Titansesquichlorürs ist eines der kräftigsten Reductionsmittel. Sie zersetzt schweflige Säure in der Siedehitze und fällt Schwefel; sie reducirt Goldsalze, Silber- und Quecksilbersalze. Mit den blauen Kupfersalzen bildet sich Kupferchlorür; kalt mit einem Eisenoxydsalze zusammengebracht, wird dieses in Oxydul umgewandelt und die Flüssigkeit entfärbt sich. Wenn man Ammoniak in eine Mischung beider Auflösungen giesst, so fällt weisse Titansäure zu Boden und man findet in der filtrirten alkalischen, vor Luftzutritt geschützten Flüssigkeit viel Eisenoxydul aufgelöst.

Eine kleine Menge Titansesquichlorür reicht hin, um die Auflösung einer grossen Quantität von violettem Chromchlorür in Wasser zu bewirken. Diese merkwürdige Eigenschaft kommt nach Péligot dem violetten Chromchlorür in hohem Grade zu und nach Pelouze auch mehreren Chlorüren, die begierig Sauerstoff aufnehmen, wie das Eisen- und Zinnchlorür.

Weiter oben bemerkte ich, dass das braune Titanoxyd, aus der Lösung des violetten Chlorürs durch Ammoniak gefällt, sich von selbst in weisse Titansäure unter Wasserstoffentwickelung umwandelt. Mit Hülfe dieser Eigenschaft konnte ich die Zusammensetzung des violetten Chlorürs, die ich durch directe Analyse gefunden hatte, bestätigen.

Ich wog in einem an dem einen Ende verschlossenen Rohre 0,774 Grm. violettes Chlorür ab, füllte das Rohr darauf genau mit Wasser und brachte es unter eine Glocke, die mit Quecksilber und Ammoniakflüssigkeit angefüllt war. Zuerst bildete sich ein brauner Niederschlag, der nach 24 Stunden völlig weiss geworden war. Das entwickelte Gas wurde mit gesäuertem Wasser ge-

waschen und feucht gemessen; es betrug 59,4 Cb.C. bei einer Temperatur von 12° und 0,758 Millim. Barometerstand.

Dieses Volumen auf 0°, 760 Millim. Barometerstand und den trocknen Zustand berechnet, giebt 55,9 Cb.C.

Die Menge Wasserstoff, die sich entwickeln musste, wenn man für die Zusammensetzung des braunen Oxydes $Ti_2 O_3$ annimmt, würde sein: 0,0048 Grm. oder 53,3 Cb.C.

Dieses Resultat bestätigt das durch die Analyse erhaltene.

Darstellung des metallischen Titans.

Das Titansesquichlorür ist nicht das einzige Product der Reduction des Chlorides durch Wasserstoff. Gewöhnlich findet man im Innern der Röhre eine messinggelbe Lage von metallischem Titan. Hatte man eine Porcellanröhre angewendet und geschah die Reduction bei hoher Temperatur, so bildet das Titan eine unebene Schicht, die von zickzackförmigen Furchen durchzogen ist. Reducirte man aber in einer Röhre von grünem Glase, so erscheint das Metall als schön goldgelbe, spiegelnde Schicht, die das blaue Licht durchgehen lässt. Diese Eigenschaft der Titanblättchen lässt sich mit der des Blattgoldes vergleichen.

Anderes Titanchlorür.

Ausser dem metallischen Titan findet man gewöhnlich im Innern der Röhre einige isolirte goldgelbe Blättchen. Diese Substanz ist weniger flüchtig als das Sesquichlorür, da sie im Innern der Reductionsröhre bleibt und durch Wasser nicht verändert wird; Ammoniak löst sie unter Zurücklassung von Titanoxydflocken und die Auflösung enthält Chlor. Die goldgelben Blättchen scheinen ein Chlorür zu sein, welches weniger Chlor als das Sesquichlorür enthält und höchst wahrscheinlich dem Eisen- und Zinnchlorür entspricht. Ich konnte mir jedoch im Laufe der Versuche keine zur Analyse hinlängliche Menge verschaffen.

Bei der Reduction des Titanchlorides durch Wasserstoff im Ueberschusse sieht man, dass sich zu gleicher Zeit Sesquichlorür, metallisches Titan und wahrscheinlich etwas Chlorür bildet, während der grösste Theil des Chlorides ohne Veränderung übergeht. Wenn *man in einer Glas-* oder Porcellanröhre bei *Roth- oder Weissglühhitze operirt*, so sind die Resultate sich immer

gleich; nur scheint die Quantität des erzeugten metallischen Titans um so grösser zu sein, je höher die Temperatur bei der Reduction war.

Titansesquioxyd.

Wenn man Titansäure in völlig trocknem Wasserstoffgase bei hoher Temperatur erhitzt, so wird sie schwarz und verliert beträchtlich an Gewicht. Die geringste Spur von Feuchtigkeit des Gases reicht aber hin, die Reduction zu verhindern.

Ich bediente mich zu allen diesen Versuchen einer Titansäure, die durch Fällen der wässerigen Lösung des Chlorides mit Ammoniak, Waschen und Glühen des Niederschlags dargestellt worden war. Die Substanz wurde in einem Platinnachen gewogen und in die Reductionsröhre gebracht, durch welche der Gasstrom ging. Von Zeit zu Zeit lässt man den Apparat erkalten, ohne jedoch das Hindurchleiten von Gas zu unterbrechen, um sich von der Gewichtsabnahme der Titansäure zu überzeugen.

Bei dem ersten Versuche verloren 0,955 Grm. Titansäure 0,086 Grm. Sauerstoff. Der Nachen wurde dreimal in die Porcellanröhre gebracht und jedesmal eine Stunde lang erhitzt; die Substanz war dunkelschwarz geworden. Hätte sich die Titansäure in Sesquioxyd Ti_2O_3 umgewandelt, so müsste sie 0,095 Grm. Sauerstoff verloren haben.

Bei einem zweiten Versuche verloren 0,485 Grm. Titansäure nach anderthalbstündigem Feuer 0,041 Grm.

Durch nochmaliges Glühen während einer Stunde stieg die Gewichtsabnahme auf 0,045.

Nach einem dritten Glühen fand eine Abnahme nicht mehr statt.

0,485 Grm. Titansäure mussten 0,048 Grm. verlieren, um in Titansesquioxyd umgewandelt zu werden.

Aus dem Gewichtsverluste, den die Titansäure im Wasserstoffstrome erlitt, kann man ersehen, dass derselbe ziemlich genau der Umwandlung der Säure in Sesquioxyd entspricht.

Das auf die eben beschriebene Weise erhaltene schwarze Titanoxyd kann nur schwierig höher oxydirt werden. Durch Rösten wird es nur bei sehr hoher Temperatur weiss. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure greifen es nicht an, Schwefelsäure aber löst es zu einer violetten Flüssigkeit auf.

Bis jetzt glaubte man, die Titansäure könne durch Wasserstoff nicht reducirt werden, und stützte sich auf diese Eigenschaft, um Titaneisen zu analysiren, indem man dasselbe durch Wasserstoff bei hoher Temperatur reducirte und den Gewichtsverlust allein dem mit dem Eisen verbundenen Sauerstoff zuschrieb. Vorstehende Versuche zeigen die Unsicherheit dieses analytischen Verfahrens.

Schwefelsaures Titansesquioxyd.

Wenn man Titansesquichlorür in Schwefelsäure löst und die Auflösung unter der Luftpumpe über ungelöschtem Kalk concentrirt, so erhält man ein Product, in welchem kaum einige Krystalle wahrzunehmen sind und welches beim Austrocknen eine schön violette, warzenähnliche Masse darstellt. Dieses schwefelsaure Salz ist sehr löslich und zerfliesslich; ein nochmaliges Umkrystallisiren im leeren Raume giebt kein besseres Resultat.

Die Auflösung des schwefelsauren Titansesquioxydes ist violett, entfärbt sich beim Sieden unter Absatz von Titansäure und wahrscheinlich unter Entwickelung von Wasserstoff. Mit den vorzüglichsten Reagentien giebt sie dieselben Reactionen, die ich schon bei der Auflösung des Titansesquichlorürs angab.

Ich will die analytischen Resultate dieses schwefelsauren Salzes nicht anführen, weil ich aus ihnen keine Formel ableiten kann und ich ausserdem keine hinreichende Garantie für die Reinheit dieses Salzes habe. Die Analyse gab mir, selbst mit dem zweimal umkrystallisirten Producte, eine beträchtlich grössere Menge Schwefelsäure als die, welche das neutrale Salz $Ti_2 O_3 + 3 (SO_3)$ enthalten sollte.

Bis jetzt gelang es mir auch nicht, einen Titanalaun darzustellen.

Schwefelverbindungen des Titans.

Man kannte bis jetzt nur ein einziges Schwefeltitan; H. Rose erhielt es, indem er Titansäure durch Schwefelkohlenstoff reducirte; Berthier stellte die nämliche Verbindung durch Schmelzen eines Gemenges von Titanoxyd, kohlensaurem Natron und Schwefel in einem ausgefütterten Tiegel dar; er behandelte die *geschmolzene Masse zuerst mit* Wasser, dann mit Chlorwasser-

stoffsäure, und schied das Schwefeltitan vom Rückstande durch sorgfältiges Schlämmen ab.

Nach H. Rose besteht das mit Schwefelkohlenstoff und Titansäure dargestellte Schwefeltitan aus:

Titan	49,17
Schwefel	50,83
	100,00.

H. Rose betrachtet dieses Schwefeltitan als der Titansäure entsprechend und leitet daraus für das Aequivalent des Titans die Zahl 389,10 ab. Seitdem analysirte er das Titanchlorid und verringerte das Aequivalent auf 303,1, eine Zahl, die jetzt allgemein angenommen wird.

Wenn man von letzterer Zahl ausgeht, so findet man die von H. Rose aufgestellte Zusammensetzung des Schwefeltitans sehr der Formel des Sesquisulfürs $Ti_2 S_3$ entsprechend, welches zusammengesetzt ist aus:

Titan	606,2	50,2
Schwefel	600,0	49,8
	1206,2	100,0.

Ich habe durch zahlreiche Versuche bestätigt, dass man durch Behandlung der Titansäure mit Schwefelkohlenstoff kein Product von constanter Zusammensetzung erhält. Das erhaltene Schwefeltitan war bald schwarz, bald dunkelgrün. Sein Gewicht, mit dem der Titansäure verglichen, entsprach oft der Bildung von Sesquisulfür $Ti_2 S_3$; dieses Zusammenfallen war aber nur scheinbar, denn beim Bestimmen des Schwefels und des Titans fand ich stets bei der Analyse einen beträchtlichen Verlust, der von dem Sauerstoff herrührte, welchen der Schwefelkohlenstoff nicht entfernt hatte. Ungeachtet mehrmals wiederholter Behandlung mit Schwefelkohlenstoff war die Gewichtszunahme der Titansäure nicht hinreichend, um die Bildung eines Bisulfürs annehmen zu können.

Die von mir befolgte Darstellungsart des Zweifach-Schwefeltitans gründet sich auf die wechselseitige Zersetzung des trocknen Schwefelwasserstoffgases und des Titanchlorides bei gesteigerter Temperatur. Der Apparat wird auf dieselbe Weise zusammengesetzt, als wenn man Titansesquichlorür darstellen wollte; man leitet einen Strom gehörig trocknes Schwefelwasserstoffgas in eine tubulirte Retorte, die das Chlorid enthält und deren Hals mit einem Glasrohre in Verbindung steht, welches horizontal auf

einem Roste liegt. Auf diese Weise lässt man durch das bis zum angehenden Rothglühen erhitzte Rohr Schwefelwasserstoffgas streichen, das sich mit dem Dampfe des Chlorids bei einer Temperatur, die ein wenig unter seinem Siedepuncte liegt, sättigt. Die Operation geht so ungestört fort. Das Innere der Röhre überzieht sich mit einer dicken Lage von Sulfür. Während des ganzen Versuches entwickelt sich chlorwasserstoffsaures Gas.

Das so erhaltene Product besteht aus grossen krystallinischen Schuppen von starkem, messinggelbem Metallglanz. Es hängt sich an die Haut an und überzieht dieselbe mit einer fest anhaftenden ununterbrochenen Metalldecke, gerade so wie es das Musivgold thut; an feuchter Luft verändert es sich allmählig und giebt einen bemerkbaren Geruch nach Schwefelwasserstoff. Es löst sich weder in Chlorwasserstoffsäure, noch in verdünnter Schwefelsäure. Königswasser löst es ohne bemerkbaren Rückstand, während bei dem aus Schwefelkohlenstoff und Titansäure dargestellten Schwefeltitan viel ungelöste Substanz zurückbleibt. Beim Erhitzen entzündet es sich und verwandelt sich in Titansäure, die die Schuppenform des Sulfürs beibehält.

Ich analysirte das Schwefeltitan, indem ich dasselbe in Königswasser löste, wobei ich ein zu heftiges Erhitzen der Flüssigkeit vermied; die Titansäure wurde durch Ammoniak und die Schwefelsäure aus der abfiltrirten, angesäuerten Flüssigkeit durch Chlorbaryum gefällt.

Bei einem andern Versuche wurde das Schwefeltitan geröstet und aus der erhaltenen Titansäure die Menge des Titans berechnet.

I. 0,600 Grm. Substanz gaben 0,439 Grm. Titansäure und 2,452 Grm. schwefelsauren Baryt;

II. 0,751 Grm. Substanz liessen beim Rösten 0,549 Grm. Titansäure.

Diese Zahlen geben:

	I.	II.		Auf TiS_2 berechnet.	
Titan	44,12	44,05	Ti	303,1	43,1
Schwefel	56,40	„	S_2	400,0	56,9
	100,52			703,1	100,0.

Bei Darstellung des Titansulfürs nach der eben beschriebenen Methode findet man in der Retorte, die das Titanchlorid enthielt, *eine Quantität eines* olivengrünen Productes, das beim

Reiben Metallglanz annimmt und ebenfalls aus Titansulfür besteht. Die Reaction des Schwefelwasserstoffes auf das Chlorid beginnt also bei einer Temperatur, die dem Siedepunct des letztern nahe liegt; dieses Product ist aber bei weitem nicht so schön als dasjenige, welches sich in dem Reductionsrohre absetzt.

Diese Methode, Titansulfür darzustellen, kann wahrscheinlich auch angewendet werden, um die Schwefelverbindungen gewisser Metalle krystallisirt zu erhalten, deren Chlorüre flüchtig sind. Ich habe schon gefunden, dass das Zinnchlorid, anstatt des Titanchlorids angewendet, Musivgold von grosser Schönheit liefert. Die einzige Vorsichtsmaassregel ist dabei zu beobachten, die Temperatur der Röhre, in welcher die Reaction vorgenommen wird, unter dem Rothglühen zu erhalten.

Zusatz.

Seit Abfassung dieses Aufsatzes hat Pierre *) eine neue Bestimmung des Aequivalents des Titans vorgenommen und seine Zahl auf 314,7 festgestellt. Wenn wir diese Zahl annehmen, so werden die Resultate unserer Versuche folgendermaassen ausgedrückt:

Für das Sesquichlorür $Ti_2 Cl_3$:

	Mittel dreier Versuche.	Berechnet.
Titan	32,76	32,14
Chlor	67,60	67,86
	100,36	100,00.

Für das Sulfür $Ti S_2$:

	Mittel zweier Versuche.	Berechnet.
Titan	44,70	44,03
Schwefel	56,40	55,97
	101,10	100,00.

*) S. den vorhergehenden Artikel. D. Red.

XIII.

Ueber die Krystallform und chemische Zusammensetzung der natürlichen und künstlichen Verbindungen des Wolframmetalles.

Von

Dr. Th. Kerndt.

Wohl kein Metall hat vom Anfange seines Bekanntwerdens (es erfolgte die Entdeckung desselben im Jahre 1785 durch Don Juan Joseph und Don Fausto d'Elhuyart, nachdem schon Scheele im Jahre 1781 die Wolframsäure dargestellt hatte) an wegen der vielen Eigenthümlichkeiten der Krystallformen und chemischen Zusammensetzung seiner künstlichen und natürlichen Verbindungen so vielfache Discussionen der Chemiker und Mineralogen veranlasst als das Wolfram. Die von Breithaupt in Erdmann's und Schweigger-Seidel's Journal für prakt. Chemie, Bd. IV, S. 268 nachgewiesene Isomorphie des Tantalits mit dem Wolfram, der wichtigsten und am häufigsten in der Natur vorkommenden Verbindung des gleichnamigen Metalles, dringt jetzt, — nachdem H. Rose und R. Hermann*) die Chemie neuerdings durch ihre wichtigen Entdeckungen mit zwei oder drei neuen Elementarkörpern bereichert haben, die durch ihre chemische Natur und ihr Vorkommen ganz nahe Verwandtschaft mit dem Wolframmetall beurkunden, — von Neuem auf die Entscheidung einer Frage, welche seit den Erklärungsversuchen der chemischen Constitution des Wolframs durch den Grafen Schaffgotsch**) zwar mannigfach discutirt, aber noch nicht zur völligen Entscheidung gebracht worden ist, so dass noch jetzt die chemische Natur des Wolframs von verschiedenen Chemikern verschieden aufgefasst und gedeutet wird.

Die hier theilweise vorliegende Arbeit hat den Zweck, einige der so interessanten Erscheinungen, welche an Wolframverbin-

*) Dies. Journ. XXXVIII, 91.

**) *Poggend. Annal. d. Phys. u.* Chem. LII, 475.

dungen gemacht wurden und zu verschiedenen Erklärungsversuchen geführt hatten, näher zu erörtern, und wurde von meinem hoch verehrten Lehrer H. Rose angeregt und in seinem Privatlaboratorium begonnen.

In dem Bemühen, zunächst zu entscheidenden Resultaten über den streitigen Gegenstand der chemischen Constitution des Wolframs zu gelangen, möge man eine Entschuldigung finden für die so vielfache Wiederholung der chemischen Analyse eines und desselben Minerales. Es galt der Bekämpfung einer Meinung, welche die allgemein herrschende zu sein angefangen hatte, und hierbei konnte allein eine genaue analytische Untersuchung des Wolframs von möglichst vielen Localitäten von überwiegend entscheidendem Momente sein. Auf gleiche Weise begründen ferner die Resultate vieler langwierigen und zeitraubenden Untersuchungen eine, von der bisher allgemein angenommenen ganz verschiedene Ansicht über die atomistische Constitution der Wolframsäure und bedingen die Annahme von zwei Atomen Sauerstoff, obgleich einige Erscheinungen für die Annahme zu sprechen scheinen, dass die Wolframsäure aus einem Atom Metall, verbunden mit drei Atomen Sauerstoff, bestehe.

Entgegnungen gegen erstere Annahme, auf das Verhalten der Molybdänsäure zur Wolframsäure und der Molybdänsäure zur Chromsäure, — auf Isomorphien, wie die des wolframsauren Bleioxydes mit dem Molybdänblei, und endlich auf das Vorkommen der Chromsäure in letzterem gestützt, werden im Verlaufe meiner Untersuchungen hinreichend zurückgewiesen und die Annahme von zwei Atomen Sauerstoff in der Wolframsäure durch die Verbindungen des Chlors und Schwefels mit dem Wolfram ebenfalls nur bestätigt erscheinen. Was endlich das Vorkommen der Chromsäure nach Johnston *) im rothen Gelbbleierze von Retzbanya betrifft, so werde ich darauf in einer späteren Arbeit über das Molybdän ausführlich zurückzukommen Gelegenheit nehmen.

Wolfram von Zinnwald.

Der Wolfram findet sich in den Gruben des böhmischen und sächsischen Zinnwaldes ziemlich häufig und es ist besonders einer

*) Johnston im *L. and Ed. phil. Mag. XII*, 387. G. Rose *in Poggend. Annal.* XLVI, 639.

der so merkwürdig, gewissermaassen wellenförmig übereinander fortlaufenden lagerähnlichen, in Gneisen und Granit aufsetzenden Gänge, von den zinnwalder Bergleuten „das kiesige Lager" genannt, auf welchem sich nicht selten böhmischer Seits so bedeutende Massen Wolfram anstehend zeigen, dass man compacte Stücke von der Schwere eines Centners und mehr davon erhalten kann; seine Begleiter sind hier hauptsächlich Rauchquarz, Zinnstein, Lithionglimmer, Schwefelkies und jüngerer Flussspath von gewöhnlich dunkel lavendelblauer bis schwarzer Färbung; seltener mit ihm einbrechende Mineralien sind Zinnkies, wolframsaurer Kalk und wolframsaures Blei.

Der Wolfram des Zinnwaldes zeigt Diamantglanz, der in Fettglanz übergeht; seine Farbe ist auf frischem Bruche lebhaft schwarz mit dunkel röthlich-braunem Strichpulver. Der Bruch ist uneben und die Härte bei ganz frischen Stücken nach Breithaupt $6\frac{1}{2}$, doch sinkt dieselbe auch herab bis $5\frac{3}{4}$, welche geringe Härte jedoch schon mehr dem verwitterten Zustande zukommen dürfte, wo dann auch das Strichpulver etwas lichter zu sein pflegt.

Der Wolfram hat in Beziehung auf die verschiedene Stellung, die ihm verschiedene Mineralogen in ihren Krystallsystemen anweisen, merkwürdiges Schicksal erlitten, denn einige meinten, die symmetrische Lage der auf den scharfen Seitenkanten der Säule aufgesetzten schiefen Endfläche spräche entscheidend für das zwei- und zweigliederige Krystallsystem, eben so die Art Octaëder zu bilden, nämlich so, dass diese Flächen auf den Seitenflächen der Säule gerade aufgesetzt sind; — andere glaubten, dass durch das häufig hemiëdrische Auftreten dieser Flächen ein Uebergang in das zwei- und eingliederige Krystallsystem mit aller Evidenz erwiesen sei und die beiden vorhandenen Octaëderflächen nur der vorderen schiefen Endfläche angehörten; sie unterstützten ausserdem ihre Meinung hauptsächlich durch einen physikalischen Unterschied zwischen der vorderen herrschenden und der hinteren, mehr zurückgedrängten schiefen Endfläche, indem sie beobachtet hatten, dass die vordere matt und rauh, die hintere hingegen von ausgezeichnetem Glanze sei.

Wie dem auch sein möge, so hat doch Breithaupt schon längst gezeigt, dass die Flächen *s* und *o* selbst bei zinnwalder Wolfram*krystallen nicht selten ganz* symmetrisch vorkommen, — eine Be-

obachtung, welche G. Rose *) in seiner vergleichenden Arbeit der Krystallformen des Wolframs und Columbits wiederholt bestätigt und auch an den Krystallen des Wolframs von Nertschinsk und Schlaggenwald beobachtet hat.

Der Wolfram zeigt entschieden die Formen des ein- und einaxigen Krystallsystems und es kann die Eigenthümlichkeit der Krystalle, einige der in der Combination auftretenden einfachen Formen häufig hemiëdrisch erscheinen zu lassen, mit vollem Rechte nur als eine Eigenthümlichkeit einiger Fundorte des Wolframs betrachtet werden, eben so wie das Auftreten einiger ausgezeichneten Mineralien in Zwillingsformen an einzelne Localitäten geknüpft erscheint, wobei ich nur an die Karlsbader und Bavenoer Felsitzwillinge, an Titanitzwillinge, an die Staurolithzwillinge aus der Bretagne und ähnliche Erscheinungen zu erinnern brauche.

Die gegenwärtige Beschreibung der Krystallformen des Wolframs beschränkt sich auf die Krystalle von Zinnwald, von denen mir eine ausgezeichnete Suite zu Gebote stand, welche ich theils bei meiner zweimaligen Anwesenheit in Zinnwald selbst gesammelt und von dem dasigen Mineralienhändler Hrn. Mende erkauft, theils schon früher durch Ankäufe aus der Freiberger Mineralienniederlage zu sammeln angefangen hatte. Unter den Krystallen des Wolframs von Zinnwald findet man unstreitig die grössten der bis jetzt bekannt gewordenen Krystalle aller Fundorte, so wie die am deutlichsten ausgebildeten und mit den glänzendsten Flächen versehenen. Die Primärform des Wolframs ist ein rhombisches Prisma, dessen Flächen an den zinnwalder Krystallen bisweilen drei bis fünf Zoll lang und im Verhältniss breit erscheinen; der Winkel des Prisma's ist nach Breithaupt's **) ungefähren Messungen = 102° und nach den Angaben von Phillips ***), dessen Messungen bisher die erste Autorität behauptet haben, = 101° 5′. Die überhaupt so verschiedenen Angaben verschiedener Mineralogen bestimmten mich zu Wiederholung von Messungen der Krystallwinkel des Wolframs, — einer Arbeit, welche anfänglich wegen der Schwierigkeit, gute, mit spiegelnden Flächen

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. LXIV, 178.

**) Vollständ. Charakt. d. Mineral-Syst. S. 227.

***) *Elementary introduction to the knowledge of mineralogy, 3. ed. p. 255.*

versehene und zu genauen Messungen sich eignende kleinere Krystalle zu erlangen, ziemlich erfolglos und undankbar zu sein schien. Doch rechtfertigten lange fortgesetzte Bemühungen meine Hoffnung, zu befriedigenden Resultaten zu gelangen, und ich trage kein Bedenken mehr, sie hiermit der Oeffentlichkeit zu übergeben. Es sind nicht Ergebnisse einzelner Messungen, sondern ich habe sie als Mittel vielfach wiederholter Beobachtungen erhalten, indem ich übrigens ganz denselben Weg eingeschlagen habe, welchen Kupfer in seiner bekannten Preisschrift: „Ueber genaue Winkelmessungen an Krystallen" mit Zuziehung der Laplace'schen Formeln vorgezeichnet hat.

Nach einigen von Phillips angegebenen Winkeln hat Naumann*) für die Axen des Rhombenoctaëders o die Werthe

$$a : b : c = 0{,}8231 : 1 : 0{,}851$$

berechnet und G. Rose**) folgende Winkel für die Neigung der Flächen gegeben:

Fig. 1, 2 und 8.

$g : g = 101° 5'.$
$a : g = 140° 32\frac{1}{2}'.$
$a : 2g = 157° 38'.$
$a : \frac{1}{2}g = 121° 17'.$
$\frac{1}{2}d : \frac{1}{2}d = 125° 20'.$
$c : \frac{1}{2}d = 152° 40'.$
$f : f = 99° 12'.$
$c : f = 139° 36'.$
$o : o = 141° 47'$ (über f).

Nach meinen Messungen ergeben sich aber die Zahlen, welche das Axenverhältniss ausdrücken, ein wenig anders, nämlich:

$a : b : c = 0{,}8134 : 0{,}8659$
und $\frac{1}{2}d : \frac{1}{2}d = 123° 56' 58''.$
Die Neigung der Fläche o = $a : b : c$ gegen die Axe c beträgt = $69° 56' 47''.$
$o : o$ (über f) = $102° 20' 54''.$
$o : o$ (über $\frac{1}{2}d$) = $118° 40' 36''.$
$a : g = 140° 52' 30''.$
$a : 2g = 157° 52' 6''.$

*) Lehrb. d. Mineralogie, S. 518.
**) *Poggend. Annal. d. Phys.* u. Chem. LXIV, 179.

$a : \frac{1}{2}g = 121^\circ\ 34'\ 48''.$
$c : \frac{1}{2}d = 151^\circ\ 58'\ 29''.$
$f : f = 98^\circ\ 26'\ 36''.$
$c : f = 139^\circ\ 13'\ 18''.$
$c : a = 86^\circ\ 25'\ 8''.$

Es wurden aber gemessen von diesen Winkeln:

$g : g = 101^\circ\ 45'.$
$o : o = 102^\circ\ 21'.$
$a : 2g = 157^\circ\ 52'.$
$a : g = 140^\circ\ 52'.$
$a : \frac{1}{2}g = 121^\circ\ 35'.$

Ausserdem giebt Breithaupt den gemessenen Winkel $\frac{1}{2}d$ gegen die Axe zu 62° 0′ an, welcher, nach unserer Annahme berechnet, gleich 61° 58′ 29″ sein würde.

Es ergiebt sich aus alle dem, dass von dem Einen dieser, von dem Andern jener Winkel mit grösserer Genauigkeit gemessen worden ist. So stimmt z. B. auch der Winkel $\frac{1}{2}d : c = 151^\circ\ 39'$, welcher von Zippe*) nach anderen Angaben Phillips's berechnet worden ist, viel besser mit unserer Messung als der von Rose angegebene Winkel $\frac{1}{2}d : c = 152^\circ\ 40'$.

Das Goniometer, dessen ich mich bei der Feststellung der Krystallwinkel des Wolframs bedient habe, ist im Wesentlichen dasselbe, wie es Mitscherlich bei der Bestimmung der Ausdehnung der Krystalle durch Wärme benutzt hat und dessen Beschreibung in den Schriften der Academie der Wissenschaften vom Jahre 1843 uns von seinem Erfinder selbst, später auch von Becquerel**) und von Dufresnoy***) gegeben worden ist.

Neuerungen an diesem, allen Anforderungen auf eine ausgezeichnete Weise entsprechenden Instrumente sind unter Anderem die Vereinigung des primitiven Fernrohres mit einem secundären gleicher Linsenstärke, welche beide auf einer und derselben Basis ruhen und entweder zusammen oder letzteres allein vom Instrumente, welches auf einer Marmorplatte ruht, beliebig entfernt

*) Mohs, Anfangsgründe d. Naturgesch. d. Mineralreichs, Th. II, S. 427.

**) *Traité de Phys. I*, 271.

***) *Traité de Mineralog. I*, 192.

werden können. Beim Gebrauch beider Fernröhre stehen dieselben sich so gegenüber, dass ihre optischen Axen sich rechtwinklig schneiden; vor dem Ocular des secundären Rohres steht eine Lampe, durch welche bezweckt wird, dass, wie es schon Babinet und Rudberg vorgeschlagen haben, der zu messende Krystall eine gute Beleuchtung erhält; ausserdem verhält sich das Fadenkreuz, sobald es nur im Brennpuncte des Objectivs steht, bei der Beobachtung wie ein unendlich entfernter Gegenstand.

Es hat ausserdem diese Vorrichtung den grossen Vortheil, dass man jetzt unabhängig vom Tageslicht zu Beobachtungen auf gleiche Weise auch die Abendstunden benutzen kann.

Eine zweite, sehr wesentliche Verbesserung ist die, dass die horizontale Axe des Instrumentes, je nach den Anforderungen, welche die Grösse des zu messenden Krystalles macht, durch büchsenförmiges Ineinanderschieben mehr oder weniger verkürzt oder verlängert werden kann, wodurch jetzt eine völlige Feststellung der beiden Fernröhre in horizontaler Richtung möglich gemacht und ein schnelleres Einstellen der Krystalle wesentlich befördert wird, während früher eine Verschiebung des Fernrohres durch eine schlittenartige Vorrichtung am Fusse seines Trägers nicht nur sehr unbequem, sondern auch die Messung mancher Krystalle ihrer Grösse wegen nicht selten völlig unmöglich war. Andere, die Befestigung der Krystalle und des Kreises betreffende Vorrichtungen gedenke ich andern Orts ausführlich zu beschreiben und bemerke hier noch, dass in der Werkstätte der Mechaniker HHrn. Halske und Böttcher in Berlin die Ausführung dieser Art Goniometer nebst zugehörigem Stativtisch (dieser 24 Thlr.) zu dem Preise von 164 Thlrn. sehr schön besorgt wird.

Ueber die Zwillinge des Wolframs von Zinnwald.

Eben so häufig wie die Erscheinung der Hemiëdrie ist das Vorkommen von Zwillingen unter den Krystallen des Wolframs von Zinnwald. Diese Zwillingsbildung findet nach zwei bekannten Gesetzen statt, welchen ein neues, den Mineralogen und Krystallographen bis jetzt entgangenes hinzuzufügen ich mir hiermit erlaube.

Nach dem ersten Gesetze ist die Zwillingsaxe die Hauptaxe c und die Zusammensetzungsfläche parallel der Fläche $a : \infty b : \infty c$.

Die auf diese Weise gebildeten Zwillinge sind die gewöhnlichsten (siehe Fig. 3), während die nach dem zweiten Gesetze gebildeten schon zu den selteneren gehören. Nach diesem Gesetze nämlich ist die Zwillingsaxe senkrecht und die Zusammensetzungsfläche parallel der Fläche des Längsprisma's $\infty a : b : \frac{2}{3} c$.

Ein nach diesem Gesetze verwachsener Zwilling ist Fig. 4 mit allen daran vorkommenden Combinationen abgebildet. Der Neigungswinkel der beiden Hauptaxen beträgt genau 120°, was sich aus unseren Messungen ergiebt, während Naumann *) denselben 120° 52′ und den einspringenden Winkel der Flächen $f : f' = 139° 56'$ nach den Phillips'schen Angaben berechnet hat.

Die Natur, welche besonders gern bei Zwillingsbildungen der Mineralien sich in den einfachsten Verhältnissen zu zeigen gewohnt ist, giebt hier die befriedigendste Genugthuung für die Genauigkeit unserer Winkelangaben, denn eine Wiederholung dieses so eben erörterten Gesetzes, durch den dabei entstehenden Umriss ein reguläres Sechseck bildend, eine Erscheinung, welche analog bei mehrern anderen Mineralien beobachtet worden ist, bewahrheitet auf eine evidente Weise unsere Angaben. Ich war so glücklich, bei meinem letzten Besuche des Zinnwaldes für diese wiederholte Zwillingsbildung einen recht schönen und instructiven Repräsentanten zu erlangen.

Drittes Gesetz. Die Krystalle, welche nach diesem neuen Zwillingsgesetze verwachsen sind, haben als Zwillingsaxe die Axe c, und die Axen b und c stellen sich gegenseitig rechtwinklig, so dass das a des einen Individuums in das b des andern und umgekehrt fällt. Die Zusammensetzungsfläche ist parallel der Fläche $b : \infty a : \infty c$, und der einspringende Winkel, den die Fläche f des einen Individuums mit der Fläche $\frac{1}{2} d$ des andern macht, beträgt 111° 11′ 47″.

In Fig. 5 habe ich nach der von Quenstedt bekannt gemachten graphischen Methode das neue Zwillingsgesetz zu versinnlichen gesucht und zur bessern Anschauung die Flächen des einen Individuums durch schwarze Linien und Buchstaben ohne Strich, die des andern durch rothe Linien und Buchstaben mit

*) Lehrbuch der Krystallographie, Th. II, S. 337.

Strich markirt, die Zwillingsgrenze aber durch eine punctirte Linie hervorgehoben.

An die zwei ersten Gesetze der Zwillingsbildung, wovon also das erste als Zusammensetzungsfläche eine Fläche zeigt, welche parallel

$$a : \infty b : \infty c,$$

und das zweite als Zusammensetzungsfläche eine Fläche, welche parallel

$$b : \infty a : \infty c$$

ist, lässt sich eine recht interessante Juxtaposition der Krystalle des Wolframs anreihen, welche an dem zinnwalder Wolfram gar nicht zu selten auftritt, nämlich die mit der Zusammensetzungsfläche

(Fig. 6.) $$c : \infty a : \infty b.$$

Ueberhaupt dürften zweierlei Arten von Juxtaposition, einmal nämlich, wo die Zusammensetzungsfläche die Fläche

$$a : \infty b : \infty c,$$

und zweitens, wo die Fläche

$$c : \infty a : \infty b$$

als Verwachsungsfläche auftritt, bei der Betrachtung der unregelmässigen Verwachsungen der Krystalle des Wolframs uns recht interessante Thatsachen an die Hand geben und unser Augenmerk auf zwar in der Natur nicht verwirklichte, aber ihr keineswegs widersprechende Verwachsungsformen lenken. Es finden sich übrigens, wie ich es in Fig. 7 gezeichnet habe, bisweilen beide Juxtapositionen an einer und derselben Verwachsung.

Eine dritte mögliche Juxtaposition endlich, wo nämlich die Fläche

$$b : \infty a : \infty c$$

als Verwachsungsfläche sich findet, habe ich nicht beobachten können, und dürfte, wenn sie sich überhaupt vorfinden sollte, zu den selteneren Erscheinungen am Wolfram gehören, weil die Abstumpfung der stumpfen Kante der Säule als eine vorherrschende Fläche auftritt.

Die schalige Zusammensetzung des Wolframs.

Die schalige Zusammensetzung ist wie die Spaltbarkeit, welche parallel der *Längsfläche b sehr* deutlich und unvollkommener par-

allel der Querfläche auftritt, bei der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften des Wolframs von gleich grosser Wichtigkeit; denn bei wenigen anderen Mineralien dürfte das Bestreben der Fortwachsung, d. i. der Anwachs neuer Materie an schon gebildete Krystalle, auf so ausgezeichnete Weise zu beobachten sein wie beim Wolfram und namentlich beim Wolfram von Zinnwald; und wenn schon beim Epidot von Arendal, beim Idokras von Christiansund sich recht häufig auf schon völlig ausgebildete Individuen neue Schichten der Krystallmasse mit eben so regelmässigen Conturen ohne eben so festen Zusammenhang mit der ursprünglichen abgelagert haben, so dass diese neuen Schichten schalenweise, kappen- oder haubenförmig sich abheben lassen, so dürften sich doch bei keinem andern Minerale als beim Wolfram derartige Krystallkerne herausklauben und schälen lassen, dass sie, mit ziemlich glatten Flächen versehen, selbst das schon geübtere Auge zu täuschen vermöchten. Wie oft man schalige Zusammensetzung mit der eigentlichen Spaltbarkeit verwechselt hat, davon geben die Angaben in vielen Lehrbüchern vielfache Beweise.

Das specifische Gewicht.

Das specifische Gewicht des Wolframs wird von Breithaupt zu 7,001 bis 7,103 angegeben; ich habe die Bestimmung des specifischen Gewichtes wiederholt und dabei einmal das Mineral in Stücken von der Grösse eines Senfkornes genommen, das andere Mal die Methode von G. Rose gewählt und das Mineral fein gepulvert im Platinapparate ausgekocht. Im ersteren Falle habe ich bei Anwendung von 17,5208 Grm. das specifische Gewicht 7,2226 und im zweiten Falle bei Anwendung von 14,0796 Grm. dasselbe zu 7,2305 gefunden. Graf Schaffgotsch giebt das specifische Gewicht des Wolframs von Zinnwald zu 7,191 an, bemerkt aber übrigens in einer Note, dass er die völlige Genauigkeit seiner specifischen Gewichtsangaben nicht verbürgen wolle. Ich habe mich überzeugt, dass das absolute Gewicht des Wolframs durch Glühen über der Berzelius-Lampe, so wie über dem Plattner'schen Gebläse, sich nicht verändert; eben so bleibt das specifische Gewicht vor und nach dem Glühen constant.

Die Veränderungen, welche das specifische Gewicht der *Wolframsäure* erleidet, wenn man sie in verschiedener Hitze

längere Zeit behandelt hat, sind höchst interessant und ich werde Gelegenheit nehmen, auf dieselben ausführlich zurückzukommen.

Das Löthrohrverhalten des Wolframs.

Der Wolfram schmilzt, wenn man einen Splitter davon in den Spitzen der Platinpincette vor dem Löthrohre erhitzt, ziemlich schwer, doch schmilzt derselbe bei gutem Feuer auf Kohle zu einer magnetischen Kugel und gesteht, wenn man ihn bei einer gewissen Hitze, deren Grad man leicht durch einige Uebung hervorzubringen im Stande ist, zu Krystallfacetten; eine Eigenthümlichkeit, welche er mit einigen wenigen Mineralien, z. B. dem Grünbleierz, gemein hat.

Schmilzt man Wolframpulver mit Soda auf Platinblech, so erhält man die bekannte Reaction des Mangans und auf Kohle erfolgt bei gutem Feuer die Reduction zu Wolframeisen. Eine Boraxperle giebt durch Zusatz von Wolframpulver die Reaction des Eisens und eine Phosphorperle wird im Reductionsfeuer dunkelroth und durch Hinzufügen von Zinn grün. Andere Reactionen, wie Beschläge der Kohle und Geruch nach Arsenik, rühren von fremdartiger Beimengung, von einem dünnen Ueberzuge eines skoroditähnlichen Körpers und Anderem her.

Versuche auf nassem Wege.

Ehe ich zu den Resultaten der Analysen übergehe, welche ich selbst ausgeführt habe, sei es mir vergönnt, die Ergebnisse der bis jetzt bekannt gewordenen Untersuchungen des Wolframs und den Gang, welcher dabei eingeschlagen wurde, so weit er bekannt, anzuführen, so wie die daraus hervorgegangenen Ansichten über die Constitution des Wolframs zu bemerken.

Der Wolfram wird durch Säuren unter Zurücklassung gelber Wolframsäure zersetzt, was man am bequemsten durch Chlorwasserstoffsäure in der Wärme bewirken kann, indem dabei die Wolframsäure mit der schönsten, fast orangegelben Farbe sich ausscheidet.

Berzelius *) nahm die Operation in einem verschlossenen Gefässe vor und erhielt dadurch eine mehr gelblich-grün gefärbte

*) *Schweigger's Journ. XVI, 476.*

Wolframsäure; es zeigten Reagentien in der mit Wasser verdünnten Lösung Eisenoxydul.

Bei der Digestion war ausserdem ein schmuzig-blauer Rückstand geblieben und es zeigte sich, dass derselbe wolframsaures Eisenoxydul mit Ueberschuss von Säure war; er wurde beim Auswaschen gelb und ergab sich alsdann als ein Gemenge von Eisenoxyd mit Wolframsäure. Aetzammoniak hatte im verschlossenen Gefasse keine Einwirkung auf diesen Rückstand, beim Luftzutritt hingegen löste es den grössten Theil der Säure und es verwandelte sich das Eisenoxydul in Eisenoxyd.

Als man durch des Grafen Schaffgotsch ausführliche Untersuchungen sich von der Anwesenheit des Wolframoxydes vollkommen überzeugt glaubte, nahm man den blauen Rückstand, welchen man durch Zerlegung des Wolframs mit Schwefel- oder Salzsäure im verschlossenen Gefässe erhielt, für eine Verbindung des wolframsauren Wolframoxydes, und Beringer's im Laboratorium von Wöhler angestellter Versuch, dass nämlich dieser blaue Rückstand, in Chlorgas erhitzt, ein Sublimat von Eisenchlorid und wolframsaurem Wolframchlorid gebe, erschien als eine vollkommene Bestätigung jener Annahme.

Heinrich Rose*) hat beobachtet und führt es in seiner neuesten Abhandlung „Ueber ein zweites, im Tantalit von Baiern enthaltenes neues Mineral" ausdrücklich an, dass die Wolframsäure, ähnlich der Niob- und Pelopsäure, bei Behandlung mit Kohle in Chlorgas neben vielem, leicht flüchtigem Chlorwolfram auch eine bedeutende Menge von wolframsaurem Wolframchlorid $W Cl_3 + 2 \dot{W}$ bilde, welches durch Erhitzung immer von Neuem in rothes Chlorwolfram und zurückbleibende Wolframsäure sich zersetzt. Wenn Wolframoxyd sich im Wolfram wirklich vorfände, so müsste bei Behandlung desselben in Chlorwasserstoffsäure sich Wasserstoffgas entwickeln, was Ebelmen's **) Versuche verneinen. Desgleichen fand dieser Chemiker, dass in der nach dem Kochen von der Wolframsäure getrennten Flüssigkeit nur Eisenoxydul enthalten sei, und widerlegt es somit Vau-

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. LXIX, 119.

**) *Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. VIII*, 505 *(Août* 1843), *dies. Journ. XXX*, 403.

quelin's *) Angabe, dass durch Fällung mit Goldchlorid die eine Hälfte des Eisens als Oxyd, die andere als Oxydul gefunden worden sei.

Eine dritte Ansicht endlich über die chemische Constitution des Wolframs ist die von Margueritte **), welcher in dem Wolfram das blaue Oxyd $W_2 O_5 = \ddot{W} + \ddot{W}$ annimmt. Er meint, dass dieses $W_2 O_5$ des Wolframs durch $\dddot{Fe}$ zu $\ddot{W}$ oxydirt werde, weil ein sattsam langes Kochen des Wolframpulvers mit Salzsäure nur Eisenoxydul gebe und die rückständige Wolframsäure sich mit Aetzammoniak gar nicht färbe.

Rammelsberg ***) giebt an, braunes Wolframoxyd $\ddot{W}$, durch Glühen von Wolframsäure in Wasserstoffgas erhalten, reducire Eisenoxydsalze und verwandle sich in Wolframsäure; geschlämmtes Wolframpulver in einem verschlossenen Gefässe mit Chlorwasserstoffsäure ohne Erwärmen behandelt, gebe eine Flüssigkeit, in welcher beide Oxyde des Eisens enthalten seien; es übe ferner die Wolframsäure auf Eisenoxydulsalze keine merkliche Wirkung aus und es lasse sich endlich wolframsaures Eisenoxydul auf nassem Wege jedenfalls darstellen.

Es suchte übrigens Margueritte die oxydirende Wirkung des $\dddot{Fe}$ dadurch nachzuweisen, dass er wolframsaures Wolframoxyd und Wolframoxyd, welches er auf nassem Wege dargestellt hatte, mit Eisenchlorid behandelte und die Bildung von Wolframsäure und Eisenchlorür beobachtete. Eben so bekam dieser Chemiker nur Eisenoxyd und wolframsaures Wolframoxyd, wenn er schwefelsaures Eisenoxydul und Wolframsäure zusammenbrachte.

Das wolframsaure Manganoxydul lässt sich bekanntlich künstlich darstellen und ist nach John von weisser Farbe. Diese Thatsache liess Margueritte in Zweifel, ob er dem Wolfram die Formel $(3\dddot{Fe} + \dddot{W}) + \dot{M}n\,\ddot{W}$ zutheilen solle, oder denselben seinen Versuchen zufolge als $\ddot{R}\,\ddot{W}$ betrachten könne. —

Die älteste Analyse des Wolframs von Zinnwald ist die von D'Elhuyart, wie er sie in seiner „Chemischen Zergliederung

*) *Ann. de Chim. et de Phys. XXX*, 194 (früher im *Journ. des Mines XIX*, 3 und Jahresber. VI, 214).

**) *Comptes rendus XVII, Nro.* 15 *(Octbr.* 1843*)*, dies. Journ. XXX, 407.

***) *Poggend. Annal. d. Phys.* u. Chem. LXVIII, 517.

des Wolframs u. s. w., übersetzt von Gren, Halle 1786" uns beschrieben hat. Die Resultate derselben sind:

Wolframsäure	65,0
Eisenoxydul	12,1
Manganoxydul	20,5
Zinnoxyd und Quarz	2,0
	99,6.

Graf Schaffgotsch unternahm zur genauen Bestimmung der Basen des Wolframs von Zinnwald mehrere Analysen und schloss das fein gepulverte Mineral durch Glühen mit der $3\frac{1}{2}$-fachen Menge trocknen kohlensauren Natrons auf und trennte Eisen und Mangan auf bekannte Weise, indem er übrigens die Wolframsäure aus dem Verlust berechnete. Um letztern direct zu bestimmen, schmolz er das Mineral mit Chlorcalcium, zersetzte alsdann den erhaltenen wolframsauren Kalk mit Chlorwasserstoffsäure und erhielt aus 2,364 Grm. Wolfram 1,9505 Grm. oder 82,51 p. C. Wolframsäure. Doch giebt dieser Analytiker bei der Zusammenstellung der gefundenen Resultate den Gehalt der Säure nur als Verlust und berechnet die Zusammensetzung des Wolframs von Zinnwald nach der Formel:

$$2\,\dot{Fe}\,\ddot{W} + 3\,\dot{Mn}\,\ddot{W}.$$

Eisenoxydul	9,62
Manganoxydul	14,64
Wolfram und Sauerstoff	75,74
	100,00.

Die Resultate seiner Analysen des Wolframs von Zinnwald sind übrigens folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Eisenoxydul	9,55	9,49	9,50	„ }	24,13
Manganoxydul	15,12	14,85	„	14,57 }	
Wolfram und Sauerstoff	75,33	75,66	„	„	75,87
	100,00	100,00			100,00.

Ferner hat Ebelmen den Wolfram von Zinnwald untersucht und giebt als Mittel von zwei Analysen folgende Werthe an:

Wolframsäure	75,99
Eisenoxydul	9,62
Manganoxydul	13,96
Kalkerde	0,48
	100,05.

Ebelmen, gestützt auf seine obenerwähnten Versuche, ist der Ansicht, der Wolfram enthalte Wolframsäure, und giebt ihm die Formel $\dot{R}\,\ddot{W}$.

Neuerdings hat Rammelsberg die ihm brieflich mitgetheilten Resultate der Analysen des Wolframs von Zinnwald be-

kannt gemacht, welche Herr Dr. Kussin in Hallein angestellt hat. Es sind folgende:

	I.	II.	III.
Wolframsäure	75,89	75,92	75,90
Eisenoxydul	9,43	9,38	9,40
Manganoxydul	13,80	14,04	13,86
	99,12	99,34	99,16.

Ich habe bei der Untersuchung des Wolframs aller Fundorte das feingeschlämmte Pulver mit der doppelten Menge trocknen kohlensauren Natrons im Windofen geglüht, die geschmolzene Masse in Wasser ausgelaugt und die Wolframsäure aus der Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul niedergeschlagen, das Eisen wie gewöhnlich durch Ammoniak gefällt, von Neuem in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen.

In die durch Salzsäure von Neuem sauer gemachte manganhaltige Flüssigkeit, in welcher ein geringer Kalkgehalt nach Ebelmen's Analysen zu vermuthen war, wurde Chlor geleitet, und nachdem das Mangan in Chlorid verwandelt worden war, in einem verkorkten Kolben durch einen geringen Ueberschuss von verdünntem Ammoniak gefällt. In der schnell filtrirten Flüssigkeit wurde jedoch selbst nach längerem Stehen keine Trübung durch oxalsaures Ammoniak bemerkt. Eben so habe ich auch keine Spur von Talkerde nachweisen können.

Um in der von den Basen abfiltrirten Flüssigkeit die Wolframsäure zu bestimmen, habe ich mich, wie schon erwähnt, des salpetersauren Quecksilberoxyduls bedient. Vauquelin war es zuerst, der sich mit Vortheil dieses Salzes bei Bestimmung der Basen in chromsauren Salzen zur Fällung der Chromsäure bediente, und Berzelius empfiehlt in seinem Lehrbuche diese Methode als eine der besten, um Wolframsäure und die ihr ähnlichen Säuren quantitativ zu bestimmen.

Es bedarf längerer Zeit und einiger Vorsicht, um die überschüssige Kohlensäure aus der wolframsauren Natronlösung zu entfernen, und es ist gut, die Salpetersäure nach und nach in kleinen Mengen hinzuzufügen, alsdann die Flüssigkeit an einem warmen Orte stehen zu lassen, am nächsten Tage wieder etwas Salpetersäure zuzusetzen und nun wieder einige Zeit zu warten, ehe man die Fällung vornimmt. Je vollständiger man die überschüssige Kohlensäure entfernt und je näher die Flüssigkeit dem

Neutralisationspunct gebracht hat, desto besser gelingt die Fällung. Der erhaltene Niederschlag muss möglichst ohne Unterbrechung ausgewaschen werden, weil er sonst bald anfängt milchig durch das Filter zu gehen — was übrigens kaum zu vermeiden ist, wenn derselbe allzulange mit dem Waschwasser in Berührung bleibt, denn es scheint sich nach und nach Wolframsäurehydrat zu bilden, welches die bekannte Schwierigkeit des Filtrirens darbietet.

Das Waschwasser versetzt man mit Aetzammoniak, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, und sammelt letzteren auf einem neuen Filter. Diese Operation darf nie versäumt werden, wenn man nicht befürchten will, einen Verlust von $\frac{1}{2}$ bis mehreren Procenten Wolframsäure zu erleiden. Man muss beide Filter möglichst von den Niederschlägen trennen und für sich verkohlen, weil sie leicht durch partielle Reduction der Wolframsäure auf die Genauigkeit des Resultates schädlich einwirken können; überhaupt muss man das Glühen und Wägen mehrmals wiederholen, bis das Gewicht constant und die Farbe der Säure blass schwefelgelb erscheint.

Es waren zur Analyse 2,325 Grm. Wolframpulver verwandt worden und aus dem wolframsauren Quecksilberoxydul erhielt man 1,763 Grm. Wolframsäure, was 75,828 p. C. entspricht. Die Menge des erhaltenen Eisenoxyduls betrug 0,222 Grm., woraus sich 9,548 p. C. ergeben. Die Menge des gefundenen Manganoxyduls betrug 0,328 Grm. und entspricht 14,112 p. C. Es blieben bei der Auflösung der Basen in Chlorwasserstoffsäure 0,0157 Grm. unlöslicher Rückstand, welcher sich bei der Untersuchung vor dem Löthrohre als fast reine Kieselerde ergab und 0,675 p. C. gleich kam.

Die Resultate dieser Analyse sind also:

Wolframsäure	75,828
Eisenoxydul	9,548
Manganoxydul	14,112
Kieselsäure	0,675
	100,163.

Oder, wenn wir den Gehalt an Kieselsäure als eine Verunreinigung der angewandten Substanz in Abzug bringen:

Wolframsäure	76,343
Eisenoxydul	9,612
Manganoxydul	14,208
	100,163.

Eine andere, mit 2,645 Grm. Substanz angestellte Analyse ergab folgende Werthe in Procenten:

Wolframsäure	75,621
Eisenoxydul	9,549
Manganoxydul	14,853
	100,023.

Diese Analysen des Wolframs von Zinnwald stimmen am besten mit der Formel:

$$2\,\dot{Fe}\,\ddot{W} + 3\,\dot{Mn}\,\ddot{W}.$$

Der Wolfram von Ehrenfriedersdorf.

Das äussere Ansehen des Wolframs von Ehrenfriedersdorf ist etwas anders als das des so eben beschriebenen von Zinnwald. Die Krystalle sind bei weitem kleiner und unterscheiden sich auch durch die an ihnen vorkommenden Combinationen; ausserdem sind sie meistens durch ihr flaches tafelartiges Ansehen charakterisirt, was durch das Vorherrschen der Querfläche *a* bewirkt wird, die übrigens eben so, wie beim Columbit von Bodenmais, welchem der Wolfram von Ehrenfriedersdorf am meisten ähnlich ist, durch verticale Streifung sich auszeichnet. Nächst diesem ist an den Krystallen von Ehrenfriedersdorf die gerade angesetzte Endfläche bemerkenswerth. Diese Fläche ist bisweilen ziemlich vorherrschend und bewirkt alsdann, dass die Flächen $\frac{1}{2}d$, *f* und *s* nur untergeordnet erscheinen. G. Rose hat die Fläche *b* nur einmal als schmale Abstumpfungsfläche bemerkt; ich bedaure sehr, dass mir von diesem Fundorte des Wolframs keine bedeutende Auswahl von Krystallen zu Gebote steht, so dass es mir unmöglich war, irgend eine genaue Messung der Winkel vorzunehmen, doch glaube ich, dass eine mir gemachte Versprechung bald in Erfüllung gehen und ich durch eine gute Sendung von Krystallen dieses Fundortes in den Stand gesetzt werde, nachzuholen, was ich hier versäumen muss. Nach Breithaupt's Messungen ist der Winkel des primären Prisma's etwas spitzer als der des Wolframs von Zinnwald, nämlich 100° 20′.

Der Glanz dieses Wolframs ist ebenfalls unreiner Diamantglanz; der Bruch ist weniger uneben und mehr muschelig zu nennen; das Strichpulver ist dunkler, die Härte etwas grösser und namentlich ist es das specifische Gewicht, wodurch sich der Wolfram beider Localitäten wesentlich unterscheidet. Breithaupt fand *dasselbe von 7,409 bis 7,494*. Ich fand dasselbe bei An-

wendung von 12,8430 Grm. in Form kleiner Stückchen zu 7,4996 und in Form des fein geschlämmten Pulvers bei Anwendung von 10,5685 Grm. zu 7,5406.

Das Löthrohrverhalten dieses Wolframs ist ganz dasselbe, wie ich es beim Wolfram von Zinnwald beschrieben habe, wenn anders ich nicht eine kleine Differenz in der Schmelzbarkeit bemerken zu müssen glaube, dass nämlich jener etwas leichter schmilzt. Aber einige Erscheinungen bei den Versuchen auf nassem Wege deuteten hier wie bei mehreren andern Wolframarten auf das Vorhandensein der von H. Rose entdeckten Niobsäure hin. Eine Trennung dieser Säure jedoch wurde bei der Analyse nicht vorgenommen und bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten, wenn man zu einer sicheren Trennungsmethode dieser seltenen Säuren gelangt sein wird. Es dürfte übrigens dieser Gehalt an Niobsäure im Wolfram nur gering sein und kaum einige Procente übersteigen. Der Gang meiner Untersuchung war übrigens ganz derselbe, wie ich ihn schon oben beschrieben habe, nur mit dem Unterschiede, dass ich, nachdem ich mich durch qualitative Versuche von der Abwesenheit der Kalk- und Talkerde überzeugt hatte, das Mangan durch Kochen mit kohlensaurem Natron in einer geräumigen Platinschale niederschlug und filtrirte. Spuren von Mangan wurden aus dem Filtrate durch Schwefelammonium gefällt, ihrer Geringfügigkeit wegen sofort geglüht und dem übrigen Mangan hinzugerechnet.

Es waren 2,545 Grm. mit der doppelten Menge trocknen kohlensauren Natrons geschmolzen und 1,931 Grm. Wolframsäure erhalten worden, was 75,878 p. C. beträgt. Die gefundene Menge Eisenoxydul betrug 0,487 Grm. oder 19,162 p. C. und die des Manganoxyduls 0,126 Grm. oder 4,964 p. C.

Die so gefundenen Mengen würden am besten der Formel $4\,\dot{Fe}\,\ddot{W} + \dot{Mn}\,\ddot{W}$ entsprechen, denn diese verlangt:

Wolframsäure	75,85
Eisenoxydul	19,26
Manganoxydul	4,89
	100,00,

wie schon Graf Schaffgotsch berechnet hat, der den Wolfram von Ehrenfriedersdorf ebenfalls untersucht und folgende Werthe gefunden hat:

Wolframsäure	76,10	als Verlust,
Eisenoxydul	19,16	
Manganoxydul	4,74	
	100,00.	

Der Wolfram von Nertschinsk.

Der Wolfram von Nertschinsk, wo er zu den nicht allzu häufig vorkommenden Mineralien gehört, ist bis jetzt noch keiner Analyse unterworfen worden. Ich habe das Material zur Untersuchung vom Mineralienhändler Herrn Böhmer in Berlin erkauft; es war ein Handstück von drei Quadratzoll Grösse und bestand aus hellgelblich-grünem Beryll in Gesellschaft von einem arsenikkiesähnlichen Minerale, welches seines merkwürdigen Verhaltens, als sei Tellur zugegen, vor dem Löthrohre und seines eigenthümlichen Ansehens wegen einer besondern Analyse unterworfen werden soll. Der Beryll war an der einen Seite des Stückes mit einer ziemlich mürben und mit den Fingern zerreiblichen Masse umgeben, aus der sich leicht kleine Topaskrystalle von weisser Farbe und Durchsichtigkeit, mit ausgezeichnet glänzenden Flächen und zahlreichen Combinationen herausklauben liessen. Ausserdem fanden sich milchiger und gemeiner Quarz und Spuren von Schwefelkies an diesem Stücke mit vor. Im Mineraliencabinet der Berliner Universität finden sich einige Krystalle des Wolframs von Nertschinsk, von welchen G. Rose in seiner Abhandlung erwähnt, dass sie dieselben Formen wie die Krystalle von Schlaggenwald besässen, doch ohne die Fläche $\frac{1}{2}$ *d*. Der Wolframkrystall, welchen ich zur Analyse verwandte, lag in der mürben Beryllmasse und hatte nur rauhe und ganz undeutliche Flächen, so dass ich über den krystallographischen Charakter des Wolframs dieses Fundortes nichts Näheres anzugeben vermag.

In seinen physikalischen Eigenschaften steht er ganz nahe dem vorigen und sein specifisches Gewicht fand ich bei Anwendung von 15,643 Grm. in Form kleiner Stückchen zu 7,4963 und bei Anwendung von 13,8546 Grm. in Form des fein geschlämmten Pulvers zu 7,5035.

Zur Analyse wurden 2,4020 Grm. durch Schmelzen mit der doppelten Menge trocknen kohlensauren Natrons aufgeschlossen, und 1,757 Grm. Wolframsäure oder 73,139 p. C. erhalten. Es war bei der Gewinnung der Wolframsäure das Auswaschen mehr-

mals unterbrochen und zu lange fortgesetzt worden, woher es kam, dass ausserdem noch 0,060 Grm. aus dem Waschwasser durch Fällen mit Ammoniak auf oben erwähnte Weise erhalten worden waren, welche Menge 2,502 p. C. entspricht. Demnach war die wirkliche Quantität der erhaltenen Säure 75,641 p. C. Ausserdem war die Menge des Eisenoxyduls zu 0,469 Grm. oder zu 19,552 p. C. und die Menge des Manganoxyduls zu 0,115 Grm. oder zu 4,807 p. C. gefunden worden. Es ist somit der Wolfram von Nertschinsk in chemischer und physikalischer Beschaffenheit dem Wolfram von Ehrenfriedersdorf völlig identisch, denn

Wolframsäure	75,641
Eisenoxydul	19,552
Manganoxydul	4,807
	100,000

lassen sich ebenfalls durch die Formel $\dot{Mn}\,\ddot{W} + 4\,\dot{Fe}\,\ddot{W}$ bezeichnen.

Der Wolfram von Lock Fell in Cumberland.

Der Güte des Herrn Prof. H. Rose habe ich das Material zur Untersuchung des Wolframs von Lock Fell, welcher ebenfalls bis jetzt noch nicht analysirt worden ist, zu verdanken. Es war nämlich von Herrn Rob. Brooks aus Manchester unter einer Suite englischer Mineralien ein Stück Wolfram dieses Fundortes an H. Rose gesandt worden, welcher mir dasselbe überliess. Es war der Wolfram mit gemeinem Quarz verwachsen und es fanden sich ausser diesem nur etwas Schwefelkies und Spuren von jüngerem Flussspath an dem Stücke mit vor. Die äussern Eigenschaften dieses derben Wolframs hatten wenig Aehnlichkeit mit dem Wolfram von Ehrenfriedersdorf und Nertschinsk, und das hellere Strichpulver, so wie der weniger in's Muschlige, mehr in's Unebene übergehende Bruch erinnerte vielmehr an den Wolfram von Zinnwald; auch zeigte bald das specifische Gewicht, dass er mit dem von Zinnwald identisch sein müsse; es ergab sich nämlich dasselbe bei Anwendung von 16,086 Grm. in Form kleiner Stücke zu 7,231 und bei Anwendung von 13,764 Grm. fein geschlämmten Pulvers zu 7,239.

Das Löthrohrverhalten war ganz wie bei vorigen Varietäten.

Es wurden 2,699 Grm. mit der doppelten Menge kohlensauren Natrons geschmolzen und daraus 2,050 Grm. Wolfram*säure erhalten*, in der sich durch einige Versuche auf trocknem

und nassem Wege Spuren von Zinnoxyd ergaben. Die gefundene Menge entspricht übrigens 75,965 p. C.; die erhaltene Menge Eisenoxydul betrug 0,257 Grm. oder 9,535 p. C. und die Menge Manganoxydul 0,391 Grm. oder 14,499 p. C., also:

Wolframsäure	75,965
Eisenoxydul	9,535
Manganoxydul	14,499
	100,000.

Demnach ist der Wolfram von Lock Fell mit dem von Zinnwald zu vereinen und es gebührt ihm die Formel $2\,\dot{Fe}\ddot{W} + 3\,\dot{Mn}\,\ddot{W}$.

Der Wolfram von Neubeschert-Glück bei Freiberg.

In keinem Handbuche der Mineralogie findet man bei der Angabe der Fundorte des Wolframs der Freiberger Gruben Erwähnung gethan, und doch ist er hier an zwei Stellen vorgekommen. Ja es zeigt der Wolfram, welcher in einer kleinen Eigenlöhner Grube auf der Münzwiese in der Nähe der sogenannten Altväterbrücke vorgekommen ist, ein recht eigenthümliches Ansehen und ich bedaure recht sehr, gerade von diesem Wolfram hier keine Analyse mittheilen zu können, da es mir an hinreichendem Material dazu mangelte. Die Krystalle dieses Wolframs sind sehr klein und erscheinen durch das Vorherrschen der Querfläche tafelartig; sie sitzen in Drusenräumen des gemeinen Quarzes vielfach durch und in einander verwachsen beisammen, oder es füllt die derbe Wolframmasse Spaltenräume dieses Quarzes, so dass sich kleine Trümmer zeigen. Der Wolfram, welchen ich hier untersucht habe, ist von der Grube Neubeschert-Glück und zeichnet sich vom Wolfram Zinnwalds in seinem äusseren Ansehen in keiner Hinsicht besonders aus, höchstens dass ich nicht habe so deutliche und vielfache schalige Zusammensetzung bemerken können als wie an jenem; er war mit gemeinem Quarz verwachsen und ohne äussere Flächen.

Ich hatte diesen Wolfram vom Administrator der Königl. Mineralienniederlage Herrn Lindner zu Freiberg erkauft.

Das specifische Gewicht fand ich bei Anwendung von 12,684 Grm. in Form kleiner Stücke zu 7,223 und in Form feinen Pulvers bei Anwendung von 11,364 Grm. zu 7,229.

Es wurden 2,314 Grm. zur Analyse verwandt und mit der doppelten *Menge trocknen kohlensauren* Natrons aufgeschlossen;

1,7548 Grm. Wolframsäure gaben 75,8365 p. C.; ferner erhielt ich 0,337 Manganoxydul oder 14,563 p. C. und 0,213 Grm. oder 9,203 p. C. Eisenoxydul.

Wolframsäure	1,755	Grm.	75,836
Eisenoxydul	0,213	„	9,203
Manganoxydul	0,337	„	14,563
	2,305	„	99,602.

Es muss also die Zusammensetzung des Wolframs von Neubeschert-Glück bei Freiberg durch dieselbe Formel $2\dot{F}e\ddot{W} + 3\dot{M}n\ddot{W}$ ausgedrückt und derselbe mit dem Wolfram von Zinnwald vereinigt werden.

Wolfram von Monte Video.

Das Material zur Untersuchung des Wolframs von Monte Video habe ich der besondern Güte Herrn Prof. G. Rose's zu verdanken und es ist meine Analyse nur eine Wiederholung der schon früher vom Graf Schaffgotsch in H. Rose's Privatlaboratorium angestellten Untersuchung. Es schmolz dieser Chemiker 2,380 Grm. des fein geschlämmten Pulvers mit 11 Grm. kohlensaurem Natron und erhielt 0,510 Grm. Eisenoxyd, woraus sich 19,24 p. C. Eisenoxydul, und 0,1277 Grm. Manganoxydoxydul, woraus sich 4,97 p. C. Manganoxydul ergeben. Die Wolframsäure, nicht direct bestimmt, ergab sich aus dem Verlust zu 75,89 p. C.

Der Wolfram dieses Fundortes hat dasselbe specifische Gewicht wie der von Ehrenfriedersdorf und Graf Schaffgotsch fand dasselbe zu 7,544; ich habe dasselbe bei Anwendung von 16,325 Grm. in Form kleiner Stücke zu 7,499 und bei Anwendung von 14,264 Grm. in Form des fein geschlämmten Pulvers zu 7,513 gefunden.

Ich hatte 2,835 Grm. feines Pulver des Wolframs von Monte Video aufgeschlossen und erhielt 2,155 Grm. Wolframsäure, was 76,024 p. C. ausmacht; 0,544 Grm. Eisenoxydul ergeben 19,204 p. C. und 0,134 Grm. Manganoxydul entsprechen 4,753 p. C.

	Graf Schaffgotsch.		Kerndt.
Eisenoxydul	19,24		19,204
Manganoxydul	4,97		4,753
Wolframsäure	75,89	als Verlust,	76,024
	100,00		99,981.

Es sind also wiederum der Wolfram von Monte Video, Ehrenfriedersdorf und von Nertschinsk eine und dieselbe Va*rietät.*

Der Wolfram von Huntington.

Der Wolfram von Huntington in Connecticut ist meines Wissens noch nicht einer Analyse unterworfen worden, während Bowen den ihn begleitenden Scheelit untersucht und in *Sillim. Am. J. V, p.* 118 bekannt gemacht hat.

Das Material zur Analyse ist von einem Stücke entnommen, welches sich in einer jüngst von mir in Dresden erkauften Suite nordamerikanischer Mineralien mit vorfand, und jedenfalls durch Herrn Jam. Bollein aus New-York dahin gelangt. Es hat dieser Wolfram eine eigenthümliche stenglige, in's Faserige übergehende Structur, ähnlich wie der Wolfram vom Mäuseberge bei Neudorf im Harz, und als seine Begleiter fanden sich gemeiner Quarz, ein leicht schmelzbarer Glimmer und Kupferkies.

Ich fand das specifische Gewicht bei Anwendung von 8,536 Grm. in Form kleiner nadelartig faseriger Stücke zu 7,411 und bei Anwendung von 6,384 Grm. in Form des fein geschlämmten Pulvers zu 7,486.

Es war sehr schwer, sich ein zur Analyse vollständig reines Material zu verschaffen, da die einzelnen faserigen und stengligen Stücke mit rothem Eisenoxyd durchwachsen und verunreinigt waren und dieser Wolfram gewissermaassen schon im Zustande der Verwitterung begriffen zu sein schien. Es ergaben 2,453 Grm. an Wolframsäure 1,539 Grm. oder 75,471 p. C. und an Eisenoxydul 0,234 oder 9,534 p. C. und endlich an Manganoxydul 0,349 Grm. oder 14,263 p. C. Es ging übrigens von der die Basen enthaltenden Flüssigkeit eine Spur verloren, weshalb der kleine Verlust an 2 p. C.

Dieser Wolfram ist übrigens ebenfalls mit den Varietäten von Zinnwald etc. zu vereinen und durch die Formel:

$$2\,\dot{F}e\,\ddot{W} + 3\,\dot{M}n\,\ddot{W}$$

auszudrücken.

Wolfram von Trumbul in Connecticut.

Der Wolfram scheint in den Gruben von Trumbul nicht gerade zu den sehr selten vorkommenden Mineralien zu gehören und ich habe in mehreren öffentlichen Sammlungen, namentlich in dem Berliner Universitätscabinet und in der ausgezeichneten *schönen Mineralien-Sammlung* der kaiserlichen Hofburg zu Wien,

wo jeder Jünger der Wissenschaft besser als irgendwo durch liberale Einrichtungen im Studium der Mineralogie unterstützt wird, ausgedehnte Suiten von diesem nordamerikanischen Wolfram gesehen, doch erinnere ich mich nicht darunter irgend einen besonders erwähnungswerthen Krystall bemerkt zu haben; es war vielmehr dieser Wolfram meistens derb oder in Quarz eingesprengt und mit gemeinem Schwefelkies verwachsen. Das äussere Ansehen hatte übrigens vor anderen Varietäten nichts besonders Auffallendes.

Das specifische Gewicht wurde von mir bei Anwendung von 10,536 Grm. zu 7,218 in Form kleiner Stücke und bei Anwendung von 9,244 Grm. in Form des fein geschlämmten Pulvers zu 7,269 gefunden.

Ich erhielt das Material zur Analyse zum Theil durch Herrn Prof. G. Rose, zum Theil aber hatte ich in meiner Sammlung einige ziemlich reine Handstücke dieses Vorkommens, so dass ich genug Substanz zu mehreren Analysen hatte. Ich will hier die gelungenste von vier Analysen des Wolframs dieses Fundortes anführen, bei welcher 2,824 Grm. mit der doppelten Menge trocknen kohlensauren Natrons aufgeschlossen worden waren. Die Quantität der erhaltenen Wolframsäure betrug 2,139 Grm. oder 75,765 p. C.; an Manganoxydul waren 0,409 Grm. oder 14,496 p. C. und an Eisenoxydul 0,275 Grm. oder 9,736 p. C. erhalten worden.

Also:

2,139	Grm.	oder	75,765	p. C.	Wolframsäure,
0,409	„	„	14,496	„	Manganoxydul,
0,275	„	„	9,736	„	Eisenoxydul
2,823			99,997.		

Demnach bietet auch dieser Wolfram nichts Neues in seiner chemischen Constitution dar und ist durch die Formel

$$2\,\dot{Fe}\,\ddot{W} + 3\,\dot{Mn}\,\ddot{W}$$

auszudrücken.

Wolfram von Chanteloupe.

Graf Schaffgotsch hatte den Wolfram dieses Fundortes ebenfalls einer Analyse unterworfen und glaubte, seinen gefundenen Resultaten gemäss, ihm die Formel:

$$\dot{Mn}\,\ddot{W} + 3\,\dot{Fe}\,\ddot{W}$$

geben zu müssen, was

18,06	Eisenoxydul,
6,11	Manganoxydul,
75,83	Wolfram und Sauerstoff
100,00	

entspricht. Merkwürdiger Weise sprechen die von diesem Chemiker angestellten Analysen ganz für die angegebene Formel, während ich weder in der relativen Menge des Mangan- und Eisengehaltes, noch in dem specifischen Gewichte eine Verschiedenheit von den schon erwähnten Varietäten des Wolframs von Ehrenfriedersdorf, Nertschinsk, Monte Video habe finden können. Graf Schaffgotsch hatte bei zwei Analysen den Wolfram durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und bei der dritten Chlorwasserstoffsäure angewandt; er hatte aus der freilich sehr geringen Menge von 0,997 Grm. Wolfram 0,1766 Grm. oder 17,71 p. C. Eisenoxydul, ferner 0,0627 Grm. oder 6,29 p. C. Manganoxydul und 0,803 Grm. oder 80,52 p. C. Wolframsäure, im Ganzen also 104,52 p. C. erhalten. Schliesslich fügt dieser Chemiker hinzu, dass nach der Theorie in 100 Theilen der Verbindung $\dot{Mn}\,\ddot{W} + 3\,\dot{Fe}\ddot{W}$, im Fall sich das darin befindliche Wolframoxyd zur Wolframsäure oxydirt, 105,48 Theile geben, was bis auf 1 p. C. mit der Erfahrung übereinstimme. Das specifische Gewicht des Wolframs von Chanteloupe ist nach Graf Schaffgotsch 7,437; ich habe dasselbe bei Anwendung von 18,025 Grm. in Form kleiner Stücke zu 7,480 und bei Anwendung von 16,538 Grm. in Form des fein geschlämmten Pulvers zu 7,510 gefunden.

Es wurden 2,546 Grm. in der doppelten Menge kohlensauren Natrons aufgeschlossen und durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul etc. 1,931 Grm. oder 75,825 p. C. Wolframsäure erhalten. Die gefundene Menge Eisenoxydul betrug 0,492 Grm. oder 19,325 p. C. und endlich das Manganoxydul 0,123 Grm. gab 4,842 p. C., also:

1,931	Grm.	oder	75,825	Wolframsäure,
0,492	„	„	19,325	Eisenoxydul,
0,123	„	„	4,842	Manganoxydul
2,546			99,992.	

Das Material zu dieser Analyse habe ich von einem Krystallfragmente abgeschlagen, welches ich während meines Aufenthaltes in Freiberg von dem französischen Bergingenieur Hrn. von Perdreauville durch Tausch erhalten hatte. Das äussere Ansehen *dieses Wolframs zeigt nichts Abweichendes* von den Varietäten, mit

denen es seiner chemischen Beschaffenheit wegen vereinigt werden muss.

Wolfram vom Mäuseberge bei Neudorf am Harz.

Es hat der Wolfram vom Mäuseberge, wovon ich das Material zur Analyse der besondern Güte des Hrn. Prof. G. Rose zu danken habe, wegen seiner stengeligen Structur sehr viel Aehnlichkeit mit dem schon oben beschriebenen Wolfram von Huntington, nur sind die einzelnen Krystalladern noch etwas feiner und in der Masse weniger zusammenhängend.

Das specifische Gewicht fand ich bei Anwendung von 9,546 Grm. in Form kleiner Stücke zu 7,231 und bei Anwendung von 8,435 Grm. in Form des fein geschlämmten Pulvers zu 7,230.

Es wurden 2,796 Grm. mit der doppelten Menge kohlensauren Natrons aufgeschlossen und an Wolframsäure 2,120 Grm. oder 75,802 p. C. erhalten; die gefundene Menge Manganoxydul betrug 0,403 Grm. oder 14,412 p. C. und endlich die des Eisenoxyduls 0,273 Grm. oder 9,785 p. C., also:

2,120	Grm.	oder	75,802	p. C.	Wolframsäure,
0,403	„	„	14,412	„	Manganoxydul,
0,273	„	„	9,785	„	Eisenoxydul
2,796			100,000.		

Demnach gehört dieser Wolfram vom Mäuseberge zu den Varietäten von Zinnwald, Lock Fell, Neubeschert-Glück bei Freiberg und Huntington, mit der Formel:

$$2\,\dot{Fe}\,\ddot{W} + 3\,\dot{Mn}\,\ddot{W}.$$

Wolfram von Harzgerode.

Dieser Wolfram wurde in der neusten Zeit von Rammelsberg untersucht, durch kohlensaures Natron aufgeschlossen und die Wolframsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt. Die Resultate meiner Untersuchung waren folgende:

Wolframsäure	75,56
Eisenoxydul	20,17
Manganoxydul	3,54
	99,27.

Rammelsberg bemerkt, dass er die Ansicht, dieses Mineral enthalte Wolframsäure, nicht Wolframoxyd, für die wahrscheinlichste halte und es nur noch einer Reihe genauerer Bestimmungen der Quantität dieser Säure bedürfe.

Uebrigens fand dieser Chemiker das specifische Gewicht des Wolframs von Harzgerode zu 7,143, während ich es nach meiner Bestimmung bei Anwendung von 17,463 Grm. in Form kleiner Stücke zu 7,225 und bei Anwendung von 14,350 in Form des fein geschlämmten Pulvers zu 7,228 gefunden habe.

Das Material zur Analyse habe ich durch Tausch vom Hrn. Steuerbeamten Fr. in Klausthal erhalten und 2,923 Grm. durch die doppelte Menge trocknen kohlensauren Natrons aufgeschlossen. Die erhaltene Menge Wolframsäure betrug 2,219 Grm. oder 75,900 p. C. und die des Manganoxyduls 0,140 Grm. oder 4,801 p. C., endlich Eisenoxydul 0,562 Grm. oder 19,245 p. C. Es reihet sich also ebenfalls dieser Wolfram an die Varietäten von Ehrenfriedersdorf etc. an und verlangt die Formel $4\,\dot{Fe}\,\ddot{W} + \dot{Mn}\,\ddot{W}$.

Herr Dr. Withney aus New-York hatte schon vor zwei Jahren in Rammelsberg's Laboratorium die Varietät untersucht und mir mündlich die Resultate seiner Analyse mitgetheilt, welche von der meinigen wesentlich nicht abweicht.

Wolfram von Godolphins Ball in Cumberland.

Vom Wolfram dieses Fundortes gab Berzelius im Jahre 1815 eine Analyse, welche zuerst die richtigere Ansicht über die Constitution des Wolframs verbreitete und die von Vauquelin ausgesprochene Meinung, die relative Menge von Eisenoxyd und Oxydul und Manganoxyd etc. betreffend, gründlich widerlegte.

Berzelius stellte zwei Analysen mit diesem Wolfram an und schmolz bei der einen mit saurem schwefelsaurem Kali, wobei er eine etwas zu grosse Menge Wolframsäure erhielt, was er dadurch erklärte, dass er meinte, es sei bei der Wolframsäure eine geringe Menge Kali und Schwefelsäure zurückgeblieben. Ich habe mehrfache Versuche angestellt, das fein geschlämmte Wolframpulver mit saurem schwefelsaurem Kali zum Zweck der quantitativen Analyse zu schmelzen, allein es führt die Anwendung desselben nicht zu genauen Resultaten, indem sich in der die Basen enthaltenden Flüssigkeit immer kleine Quantitäten von Wolframsäure vorfinden, was die vom Herrn Dr. Blyth aus London in H. Rose's Privatlaboratorium angestellten Versuche *ebenfalls bestätigen.*

Berzelius erhielt bei seiner Analyse folgende Resultate:

Wolframsäure	78,775
Eisenoxydul	18,320
Manganoxydul	6,220
Kieselsäure	1,250
	104,565.

Bei der zweiten Analyse bediente sich Berzelius zum Aufschliessen des Wolframs des kohlensauren Natrons und berechnete die Menge der Wolframsäure aus dem Verlust; die erhaltenen Resultate waren:

Wolframsäure	74,666
Eisenoxydul	17,594
Manganoxydul	5,640
Kieselsäure	2,100
	100,000.

In dieser Analyse verhält sich der Sauerstoff vom Mangan und Eisenoxydul zu einander nahe wie 1 : 3, der der Wolframsäure beträgt das Dreifache der Basen; demnach müsste dieser Wolfram die Formel $\dot{Mn}\,\ddot{W} + 3\,\dot{Fe}\,\ddot{W}$ bekommen. Diese Formel giebt auch Graf Schaffgotsch dem Wolfram von Chanteloupe, dessen Analyse ich oben angeführt, mit der meinigen aber nicht übereinstimmend gefunden habe. Was nun den Wolfram von Godolphins Ball betrifft, so wurde ich durch die Güte des Herrn Blackwell Esq. aus London in den Stand gesetzt, mehrere Analysen anzustellen, von denen ich hier die gelungenste anführe. Der Gang der Analyse war wie bei den übrigen und das Aufschliessen geschah durch kohlensaures Natron.

Das specifische Gewicht des Wolframs von Godolphins Ball wurde bei Anwendung von 13,051 Grm. in Form kleiner Stücke zu 7,2099 und bei Anwendung von 12,517 Grm. in Form des fein geschlämmten Pulvers zu 7,2301 gefunden. Die zur Analyse angewendete Menge Wolframpulver betrug 2,813 und ich erhielt an Wolframsäure 2,136 Grm. oder 75,924 p. C., an Manganoxydul 0,133 Grm. oder 4,732 p. C. und endlich an Eisenoxydul 0,544 Grm. oder 19,354 p. C., also:

Wolframsäure	2,136	Grm.	oder	75,924	p. C.
Manganoxydul	0,133	„	„	4,732	„
Eisenoxydul	0,544	„	„	19,354	„
	2,813			100,010.	

Den Resultaten dieser Analyse gemäss dürfte der Wolfram von Godolphins Ball den Varietäten von Zinnwald etc. anzureihen *sein, von denen er* in seinen äussern Eigenschaften sich durch

nichts besonders auszeichnet. Das Stück, dessen ich mich zur Analyse bediente, war ein Krystallbruchstück, jedoch so mit Quarz verwachsen, dass es schwer war, das Material rein auszusuchen. Ausserdem waren Schwefelkies und Spuren von Zinnkies nebst Zinnblende die Begleiter dieses Wolframs.

Wolfram von Schlaggenwalde.

Mit Material zur Analyse des Wolframs von Schlaggenwalde hatte Herr Prof. G. Rose mich zu versorgen die Güte. Dieser Wolfram hat eine lebhaft schwarze Farbe und kommt nach G. Rose in Krystallen vor, bei denen die Querfläche besonders vorherrscht, wodurch sie ein tafelartiges Ansehen erlangen; ausserdem sind von den Endflächen die Flächen *f* besonders ausgedehnt. Die Flächen *o* und *s* erscheinen als schmale Abstumpfungsflächen der Kanten von *f* mit *a* und *g*; die Flächen $\frac{1}{2}$ *d* berühren sich an den Enden unter einander nur in Puncten und würden, wenn die Flächen *o* etwas grösser wären, als Rhomben erscheinen. Es sind diese Krystalle in Quarz eingewachsen und als Begleiter tritt Molybdänglanz auf, was ich bis jetzt an keinem andern Wolfram habe bemerken können.

Das specifische Gewicht desselben fand ich bei Anwendung von 11,055 Grm. in Form kleiner Stücke zu 7,4820 und bei Anwendung von 10,865 Grm. in Form des fein geschlämmten Pulvers zu 7,5350.

Es wurden 2,886 Grm. mit der doppelten Menge trocknen kohlensauren Natrons geschmolzen und 2,184 Grm. oder 75,682 p. C. Wolframsäure, ferner 0,413 Grm. oder 14,302 p. C. Manganoxydul und 0,276 Grm. oder 9,563 p. C. Eisenoxydul erhalten und es entspricht somit der Wolfram von Schlaggenwalde der Formel $2\,\dot{Fe}\,\ddot{W} + 3\,\dot{Mn}\,\ddot{W}$.

Wolfram von Altenberg.

Das Material habe ich ebenfalls der besondern Güte des Hrn. Prof. G. Rose zu verdanken, welcher es mir jedoch mit dem Bemerken einhändigte, er könne nicht ganz mit Sicherheit behaupten, dass die beiliegende Etiquette wirklich die richtige sei; ich habe bei mehrmaliger Anwesenheit in Altenberg und Besuchen des dasigen Zinnstockwerkes nicht Gelegenheit gehabt, das Vorkommen *des Wolframs an Ort* und Stelle studiren zu können,

und meine an dortige Bergleute gerichteten Fragen wurden damit beantwortet, dass man das Vorkommen des Wolframs im Stockwerke zu den Seltenheiten rechnen müsse.

Ohne Zweifel ist jedoch das Stück, welches sich in dem Klaproth'schen Nachlasse der Berliner Universitätssammlung mit der Etiquette „von Altenberg" vorfindet, ein Vorkommniss des sächsischen Erzgebirges; es stimmten übrigens die Resultate der Bestimmung des specifischen Gewichtes und der chemischen Zusammensetzung ganz mit dem Wolfram von Zinnwald etc. überein; denn das specifische Gewicht wurde bei Anwendung von 17,438 Grm. in Form kleiner Stücke zu 7,198 und bei Anwendung von 14,283 Grm. zu 7,189 gefunden.

Es wurden 3,204 Grm. fein gepulverter Wolfram mit der doppelten Menge trocknen kohlensauren Natrons geschmolzen und daraus erhalten 2,417 Grm. oder 75,436 p. C. Wolframsäure, ferner 0,477 Grm. Manganoxydul oder 14,903 p. C. und endlich 0,309 Grm. oder 9,644 p. C. Eisenoxydul, also:

Wolframsäure	2,417	Grm. oder	75,436	p. C.
Manganoxydul	0,477	„ „	14,903	„
Eisenoxydul	0,309	„ „	9,644	„
	3,203		99,983.	

Demnach wird die Zusammensetzung des Wolframs von Altenberg durch die Formel $2\dot{Fe}\ddot{W} + 3\dot{Mn}\ddot{W}$ ausgedrückt, welche nach den Ergebnissen unserer Analysen des Wolframs der häufigsten und in grösster Menge verbreiteten Varietät zukommt.

Wolfram von Schneeberg.

Ausser diesen vierzehn Vorkommnissen des Wolframs, von denen acht bis jetzt noch keiner chemischen Untersuchung unterworfen worden waren, ist mir endlich noch Schneeberg im sächsischen Erzgebirge als ein Fundort des Wolframs bekannt geworden, ohne dass es mir jedoch bis jetzt gelungen wäre, Material zur chemischen Untersuchung und specifischen Gewichtsbestimmung zu erhalten. Nach Breithaupt (Vollst. Charakt. des Min.-Syst. S. 227) hat der Wolfram von Schneeberg ein specifisches Gewicht von 7,156 und helleres Strichpulver und dürfte somit vielleicht den Varietäten von Zinnwald etc. anzureihen sein. Ich hoffe, dass es mir bald gelingen werde, mich in Besitz von Wol-

fram dieses Fundortes zu setzen und das hier Versäumte nachzuholen.

Bei allen vorstehenden Analysen waren vorher besondere qualitative Versuche angestellt worden, um zu ermitteln, ob das Material gehörig rein, namentlich von Beimengungen von Zinnoxyd, Kalkerde und Talkerde sei; ausserdem wurde jedes Mal die erhaltene Wolframsäure durch Behandlung mit Flusssäure auf einen Gehalt an Kieselsäure untersucht, und kam letztere vor, was trotz der grössten Genauigkeit, welche bei dem Aussuchen des Materials beobachtet wurde, bisweilen nicht zu vermeiden war, so wurde sie als Verunreinigung bei der Berechnung in Abzug gebracht.

Beim Ueberblick dieser Reihe von Analysen des Wolframs von allen mir bekannt gewordenen Fundorten, bei der Berücksichtigung der Paragenesis und der geognostischen Verhältnisse dieser Fundorte, ergiebt sich nun mit Evidenz, dass der Wolfram als ein vulcanisches Erzeugniss nur in Urgebirgsmassen zu finden sei; das Vorkommen des Apatits und Flussspathes mit ihm darf nicht zu der Meinung führen, dass der Wolfram in seiner Bildungsperiode immer derselben Zeit angehöre, welcher der Apatit seine Entstehung verdankt; treffen wir Wolfram und Zinnerz mit Flussspath und Apatit zusammen, so ist letzterer allemal als ein neueres Gebilde zu betrachten und auch der Flussspath ist meist neuerer Entstehung, wie denn überhaupt der jüngere Flussspath recht häufig schon durch seine dunkleren Farben (namentlich dunkel lavendelblau) charakterisirt ist. Auf der Pfitzner Zeche am Zinnwalde ist übrigens merkwürdiger Weise einmal gediegenes Wismuth mit Wolfram vorgekommen, so dass Wismuth denselben einschloss und die beiden Saalbänder bildete. In Betreff des Apatits möge hier die Bemerkung einfliessen, dass derselbe zwei Bildungsperioden angehört und mit Recht ein jüngerer und ein älterer Apatit zu unterscheiden ist; letzterer tritt als selbstständige Gebirgsmasse z. B. in Spanien auf und findet sich in sehr vielen Gebirgsarten mikroskopisch eingesprengt, wie ich ihn namentlich in Basalten und Phonolithen gefunden habe. Dieser ältere Apatit dürfte es sein, welcher, vielfach in dem grossen Haushalte der *Natur verbreitet*, als die Quelle der für die Vege-

tation so nothwendigen Phosphorsäure angesehen werden muss. Schon Breithaupt glaubte, wegen der verschiedenen specifischen Gewichte des Wolframs und der Farbe seines Strichpulvers, zwei verschiedene Species annehmen zu müssen und nannte die erste *oligonen*, die zweite *diatomen Wolframit* und meinte, dass beide Species auch durch verschiedene Winkelverhältnisse charakterisirt seien. Es ergiebt sich aus meinen Untersuchungen, dass die Wolframvarietäten aller Fundorte sich nur auf zwei Formeln zurückführen lassen.

Was die interessante Thatsache betrifft, dass die specifisch leichtere Varietät des Wolframs die manganhaltigere ist, obgleich das metallische Mangan nach John schwerer als Eisen ist, so dürften wir unser Befremden darüber erst dann laut werden lassen, wenn das Verhältniss der Niobsäure zur Wolframsäure im Wolfram constatirt und eine quantitative Trennung beider Säuren durch noch zu begründende Methoden veranstaltet worden ist. Es wird übrigens von Bergmann und Hielm das specifische Gewicht des Mangans niedriger als das des Eisens angegeben.

Es ist die Farbe des Strichpulvers bei den schwereren Varietäten des Wolframs um Vieles dunkler als bei den leichteren, weshalb Breithaupt den oligonen Wolfram mit röthlich-braunem Striche und den diatomen mit Strichpulver, dessen Farbe im Mittel zwischen Schwarz und Braun steht, unterscheidet. Haben wir doch auch bei den Tantaliten, einer Mineralgattung, welche dem Wolfram in jeder Hinsicht am nächsten steht, ganz ähnliche Verschiedenheit des Striches und unterscheiden Tantalite mit zimmtbraunem und andere mit caffeebraunem Strichpulver. In wieweit aber bei dieser Mineralgattung specifisches Gewicht und Farbe des Strichpulvers von der relativen Menge des Eisen- und Mangangehaltes einerseits und dem quantitativen Gehalte jener neueren Säuren andererseits in Abhängigkeit stehe, darüber liegen zur Zeit noch keine positiven Thatsachen vor, und es dürften auch beim Wolfram auf gleiche Weise in Betreff dieser Analogien die Acten noch nicht als geschlossen zu betrachten sein. Endlich ist es nicht zu verkennen, dass die specifisch schwereren, manganärmeren und dunkleres Strichpulver zeigenden Wolframe bei weitem mehr Symmetrie in dem Auftreten ihrer Flächen zeigen; sie erlangen meist durch das Vorherrschen der Querflächen, welche *durch verticale* Streifung besonders charakterisirt sind, ein mehr

tafelartiges Ansehen und schliessen sich in ihren äusseren Eigenschaften am meisten an die Tantalite an.

Ueber die Krystallformen und die chemische Zusammensetzung des wolframsauren Bleioxydes.

Von dieser ausserordentlich selten in der Natur vorkommenden Verbindung der Wolframsäure mit dem Bleioxyde war ich so glücklich, einige recht schöne Exemplare durch den Mineralienhändler Hrn. Mende im sächsischen Zinnwalde, wo es auf den Zinnlagerstätten im Gneise in Begleitung von Zinnstein, Lithionglimmer, Wolfram, wolframsaurem Kalk und Zinn und Schwefelkies von Zeit zu Zeit in kleinen Partien, namentlich auf der Pfitzner Zeche vorgekommen ist, in neuerer Zeit zu erhalten. Dieses Mineral, zuerst von Breithaupt als eine besondere Species erkannt, kommt nur krystallisirt vor und es sind die Krystalle entweder auf Quarz aufgewachsen oder in einer leicht zerreiblichen, gelblich-grauen, erdigen Masse porphyrartig eingewachsen, aus der sie sich leicht und unbeschädigt herausklauben lassen.

Die physikalischen Kennzeichen dieses Minerals sind folgende: Der Strich ist gelblich-weiss, fast farblos zu nennen und das Strichpulver bleibt beim Schaben mit dem Messer auf demselben liegen, wie diess bei milden Mineralkörpern immer mehr oder weniger der Fall ist. Der Glanz nähert sich mehr dem Diamantglanze als dem Fettglanze und ist bei den Krystallen, die in der erdigen Masse eingewachsen sind, ausserordentlich lebhaft. Die Farbe ist an den Stücken, welche ich zur Analyse verwendet habe, haar- bis nelkenbraun. Ausserdem kommen aber auch grüne, graue und rothe Farben vor, wie sie in der ausgezeichneten Sammlung Sr. Durchl. des Fürsten Lobkowitz zu Bilin besonders schön zu sehen sind. Die Krystalle sind in den röthlichen Abänderungen undurchsichtig, in anderen, namentlich den hellbraunen, durchscheinend und an den Kanten durchscheinend. Die Härte ist nach Breithaupt's Härtescala $3\frac{1}{4}$ bis 4 und das specifische Gewicht dieses Minerales fand ich bei Anwendung von 5,5635 Grm. *in Form kleiner* Krystallbruchstücke zu 8,1032 und

bei Anwendung von 5,4463 Grm. in Form des feinen Pulvers zu 8,1275, also etwas höher als Breithaupt, denn nach ihm ist es 7,904 bis 8,088.

Das wolframsaure Bleioxyd, *Scheelbleispath* oder *scheelischer Xanthinspath* genannt, krystallisirt in Formen des eingliederigen Systems und hat zur Grundgestalt eine Pyramide, deren Winkel an der Grundkante 131° 24′ 46″ beträgt, als Mittel aus zwanzig Messungen mit dem verbesserten Mitscherlich'schen Reflexionsgoniometer; Levy giebt diesen Winkel zu 131° 30′ an, doch dürfte diese Angabe wohl nur auf einer ungefähren Messung beruhen, bedingt durch die Beschaffenheit der Krystalle und die Unvollkommenheit der älteren Reflexionsgoniometer (Fig. 9).

Berechnen wir nach meiner Winkelangabe das Axenverhältniss, so erhalten wir $a : c = 1 : 1{,}567$; nach der Angabe von Levy ist dasselbe $a : c = 1 : 1{,}5692$.

Der Winkel an der Grundkante ist also 131° 24′ 46″.

Der Winkel an der Polkante 99° 44′ 24″, gemessen wurde derselbe 99° 45′.

Gewöhnlich zeigen die Krystalle Combinationen des Grundoctaëders mit dem zweifach-stumpferen Octaëder, wozu noch die Basis und das primäre Prisma kommt.

Die zur Analyse angewandten Krystalle zeigten meistens diese Gestalt (s. Fig. 10). Die Neigung der Flächen gegen die Axe beträgt 42° 4′ 4″.

Der Winkel $o : \frac{o}{2} = 162° 14′ 2″$.
Der Winkel $o : g = 155° 42′ 23″$.
Der Winkel $\frac{o}{2} : b = 132° 4′ 4″$.
Der Winkel $\frac{o}{2} : g = 162° 14′ 2″$.
Der Winkel $b : o = 114° 17′ 37″$.

Ausserdem hat noch Breithaupt eine Pyramide zweiter Ordnung beobachtet, die also in einer um 45° gedrehten Lage gegen die erste, deren Kanten sie abstumpft, erscheinen würde (siehe Fig. 12).

Eine von Breithaupt zuerst beobachtete und merkwürdigerweise von einigen Mineralogen als eine mehr von Abnormität der Flächenausdehnung hervorgegangene, als wirklich den Gesetzen der Natur entsprechend betrachtete Hemimorphie ist aus Fig. 11 ersichtlich und findet beim molybdänsauren Blei ein recht interessantes *Analogon und dürfte* ebenfalls mit dem Auftreten von Hälftgestalten,

einzelner Flächen und der besondern Ausdehnung von Flächenpaaren (z. B. am wolframsauren Ammoniak) in nahem Zusammenhange stehen, — Erscheinungen, welche ganz besonders die krystallisirten natürlichen und künstlichen Verbindungen des Wolframs charakterisiren.

Ich bedaure sehr, nicht von diesen hemimorph erscheinenden Krystallen eine besondere Analyse und specifische Gewichtsbestimmung anstellen zu können, zumal da die analogen Krystalle von molybdänsaurem Bleioxyd entschieden eine nicht unbedeutende Menge Chromsäure enthalten, wie ich diess in meiner Abhandlung „Ueber die natürlichen und künstlichen molybdänsauren Salze" darthun werde.

Die chemische Natur des Bleischeelats wurde zuerst vom Hrn. Dr. Stolz in Töplitz erkannt und Lampadius gab später folgende Analyse:

Wolframsäure	51,75
Bleioxyd	48,25
	100,00.

Vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt das Bleischeelat ziemlich leicht, nach v. Kobell's Scala der Schmelzbarkeit = 1',6 bis 2, also ungefähr wie Kryolith, und theilt mit dem phosphorsauren Bleioxyd (Grünbleierz) und dem Wolfram die merkwürdige Eigenschaft, aus der geschmolzenen Perle in Krystallfacetten zu erkalten, deren Flächen an Glanz und Bestimmtheit der Umrisse oft nichts zu wünschen übrig lassen.

Mit Soda und Salpeter erhält man auf Platinblech die Reaction von Mangan; auf Kohle mit Soda oder Cyankalium erfolgt die Reduction leicht und es erscheinen Bleikügelchen.

Um das Mineral zur Analyse aufzuschliessen, bediente ich mich einer mässig concentrirten Salpetersäure, süsste die zurückgelassene gelbe Wolframsäure mit angesäuertem Wasser aus und schmolz die erhaltene, geglühte und gewogene Wolframsäure nochmals mit der doppelten Menge kohlensauren Natrons und bestimmte sie alsdann durch salpetersaures Quecksilberoxydul, worauf sie nochmals mit Flusssäure behandelt wurde.

Wir werden weiter unten bei der salpetersauren, schwefelsauren und salzsauren Wolframsäure finden, welcher specielle Zweck ein nochmaliges Schmelzen und Bestimmen der Wolframsäure durch *salpetersaures* Quecksilberoxydul veranlasste. Aus

der salpetersauren Auflösung wurde das Eisen nebst Spuren von Mangan durch Ammoniak gefällt, das Eisen durch Wiederauflösen in Salzsäure und Fällen mit bernsteinsaurem Ammoniak bestimmt; das Blei wurde durch Schwefelammonium gefällt, in schwefelsaures Blei verwandelt, geglüht und gewogen, die Kalkerde durch Oxalsäure gefällt, durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak in kohlensaure Kalkerde verwandelt und als solche bestimmt. Die erhaltenen Resultate der Analyse waren folgende:

Wolframsäure	1,223	Grm.	oder 51,436	p. C.
Bleioxyd	1,121	„	„ 47,123	„
Kalkerde	0,030	„	„ 1,263	„
Eisen- und Manganoxydul	0,007	„	„ 0,310	„
	2,381		100,132.	

Es waren 2,378 Grm. zur Analyse verwandt worden.

Bei einer zweiten Analyse, wo 2,453 Grm. aufgeschlossen worden waren, ergaben sich folgende Resultate:

Wolframsäure	1,276	Grm.	oder 52,036	p. C.
Bleioxyd	1,100	„	„ 44,863	„
Kalkerde	0,037	„	„ 1,532	„
Eisen- und Manganoxydul	0,015	„	„ 0,632	„
	2,428		99,063.	

Nehmen wir nun aus beiden Analysen das Mittel, so folgt für die Zusammensetzung des Bleischeelats:

Wolframsäure	51,736
Bleioxyd	45,993
Kalkerde	1,395
Eisen- und Manganoxydul	0,471
	99,595.

(Fortsetzung folgt.)

XIV.

Ueber die wolframsauren Salze.

Von

August Laurent.

(Ann. de Chim. et de Phys. XXI, 54.)

In meiner Abhandlung über die Silicate *) versuchte ich, auf die Analysen dieser Salze gestützt, zu beweisen:

1) dass alle Salze derselben Säure dieselbe Formel haben, wenn man von dem Krystallwasser oder den Oxyden absieht, die dasselbe in den basischen Salzen ersetzen;

*) *Dies. Journal* Bd. XL, S. 374.

2) dass die Zahl der Krystallwasseratome eine ganze Zahl sein muss;
3) dass bei den meisten Silicathydraten das sogenannte Krystallwasser entweder ganz oder zum Theil die Stelle einer Base vertritt;
4) dass man, um die Formel eines Silicates aufzustellen, nur die Summe der Basen zu betrachten und dieselben alle durch R_2O auszudrücken hat, d. h. dass die Formeln des Eisenoxyduls und Oxydes F_2O und f_2O sind;
5) dass, wenn die Unmöglichkeit vorliegt, allen Silicaten dieselbe Formel zu geben, man die Existenz von 6 oder 7 verschiedenen Kieselsäuren anzunehmen hat, die alle verschiedene Eigenschaften und verschiedene Sättigungscapacität haben;
6) dass endlich, wenn die Atome, oder besser gesagt, die Molecüle theilbar sind, die Metalle und der Wasserstoff sich in den Salzen fast in allen Verhältnissen ersetzen können.

Die Analyse und die Krystallform einiger Silicate, des Chrom- und Titaneisens, des Gahnits, des Spinells, des Magneteisensteins u. s. w., reichen hin, um einige obiger Sätze ausser allen Zweifel zu stellen; hinsichtlich der übrigen gebe ich zu, dass sie Hypothesen sind, welche die Theorie unterstützen sollen; eine solche ist die Annahme von einem halben Dutzend Kieselsäuren.

Es schien mir unmöglich, diese Fragen durch das Experiment zu erledigen, mehrere Kieselsäuren darzustellen, ferner zu bestimmen, ob das Wasser in diesem oder jenem Silicate basisches oder Krystallwasser sei, und endlich hundert Analysen vollkommen krystallisirter Producte zu wiederholen, da sich die Unlöslichkeit der Silicate allen Reactionen und allen Reinigungsversuchen widersetzt.

Da es mir nicht gelingen wollte, diese Fragen direct zu erledigen, so versuchte ich, sie durch Analogie zu lösen. Ich habe schon die mit den borsauren Salzen erhaltenen Resultate veröffentlicht, die allerdings nicht sehr zahlreich sind; ich berücksichtigte ferner die wolframsauren Salze und mehrere Gründe bewogen mich, diese Salze mit grosser Sorgfalt zu studiren. Einerseits lässt sich die Wolframsäure, hinsichtlich ihrer Unlöslichkeit und Feuerbeständigkeit und durch die Doppelsalze, die sie bildet, mit der *Kieselsäure vergleichen, andererseits* waren die Analysen der wol-

framsauren Alkalien in directem Widerspruche mit meinen Ansichten.

Die Formeln, welche man diesen Salzen bisher beigelegt, sind folgende:

Wolframsaures Kali	$WO_3 + KO + 5\,Aq.$
Wolframsaures Kali	$2\,WO_3 + KO + 2\,Aq.$
Wolframsaures Kali	$5\,WO_3 + KO + 6\,Aq.$
Wolframsaures Natron	$WO_3 + NaO + 2\,Aq.$
Anthon's Salz	$4\,WO_3 + NaO + 4\,Aq.$
Margueritte's Salz	$4\,WO_3 + 2NaO + 9\,Aq.$
Wolframsaures Natron	$4\,WO_3 + NaO + 3\,Aq.$
Wolframsaures Ammoniak	$2\,WO_3 + NH_4O + Aq.$
Wolframsaures Ammoniak	$2\,WO_3 + NH_4O + 2\,Aq.$
Wolframsaures Ammoniak	$6\,WO_3 + NH_4O + 6\,Aq.$
Zweifach-wolframs. Strontian	$2\,WO_3 + SrO + 2\,Aq.$

Formeln, nach meinem Systeme berechnet.

Wolframsaures Kali	$WO_2 + K_2 + 5\,Aq.$
Wolframsaures Kali	$WO_4 + KH + \frac{1}{2}\,Aq.$
Wolframsaures Kali	$WO_4 + K\frac{2}{5}H\frac{3}{5} + \frac{2}{5}\,Aq.$
Wolframsaures Natron	$WO_4 + Na_2 + 2\,Aq.$
Anthon's Salz	$WO_4 + NaH + \frac{3}{2}\,Aq.$
Margueritte's Salz	$WO_4 + NaH + \frac{7}{4}\,Aq.$
Wolframsaures Natron	$WO_4 + Na\frac{1}{2}H\frac{1}{2}.$
Wolframsaures Ammoniak	$WO_4 + AmH.$
Wolframsaures Ammoniak	$WO_4 + Am\frac{3}{4}H\frac{1}{4}.$
Wolframsaures Ammoniak	$WO_4 + Am\frac{1}{3}H\frac{2}{3} + \frac{1}{6}\,Aq.$
Zweifach-wolframs. Strontian	$WO_4 + SrH + \frac{3}{2}\,Aq.$

Ich lasse die anderen, durch Fällung erhaltenen wolframsauren Salze bei Seite und will mich ausschliesslich nur mit den krystallisirten Salzen beschäftigen.

Die Zusammensetzung dieser Salze ist, wie man sehen wird, meinen Ansichten entgegen, da bei den meisten das Krystallwasser durch eine Bruchzahl ausgedrückt wird.

Ich begann mit der Prüfung dieser letzteren und bemerkte bald, dass nicht nur das Wasser, sondern auch die Basen nicht mit Genauigkeit bestimmt waren; diese Resultate liessen mich *glauben, dass* auch die anderen Salze, ausgenommen das neu-

trale Kali- und Natronsalz, andere Formeln haben möchten, was durch meine Untersuchungen vollkommen bestätigt wurde.

Als ich die Eigenschaften dieser Salze prüfte, bemerkte ich bald, dass sie nicht alle dieselbe Säure enthielten und dass es mindestens fünf bis sechs verschiedene Wolframsäuren gäbe. Da meine Untersuchungen aller Verbindungen noch nicht beendigt sind, so begnüge ich mich, die Zusammensetzung und die Eigenschaften der drei oder vier Haupttypen anzugeben.

Bekanntlich giebt es drei verschiedene Phosphorsäuren, die man als isomer betrachtet, obgleich ihre Zusammensetzung wesentlich verschieden ist, denn sie enthalten:

$$P_2O_6H_2,\ P_2O_7H_4 \text{ und } P_2O_8H_6$$

oder:

$$PO_3H,\ PO_4H_3 \text{ und } P_2O_7H_4;$$

eben so ist es bekannt, dass diese Säuren direct durch Glühen denselben Körper $P_2O_6H_2$ oder indirect P_2O_5 geben. Die Verschiedenheit in den Eigenschaften dieser drei Säuren schreibt man dem Wassergehalte zu; nämlich:

$$P_2O_5 + HO;\ +2HO;\ +3HO.$$

Wenn dieser Unterschied in der Anzahl der Wasseratome uns bis zu einem gewissen Grade den Unterschied dieser Säuren erklärt, so lässt sich doch nicht einsehen, warum der Körper P_2O_5 sich in dem einen Falle nur mit einem Atom Wasser und in anderen Fällen mit zwei oder drei Atomen verbindet.

Einige Chemiker nehmen, um die dualistische Theorie zu vertheidigen, eine verborgene Ursache, die Hydratationskraft, an; andere hingegen, wie Berzelius, glaubten, dass die Eigenschaften der Phosphorsäuren von der Art des in ihnen enthaltenen Phosphors abhängig wären; ihm zufolge wäre die Metaphosphorsäure eine Verbindung des Sauerstoffs mit dem Phosphor α, während die Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure die Phosphorarten β und γ enthielten.

Die Art und Weise des Verhaltens der verschiedenen Wolframsäuren und der wolframsauren Ammoniaksalze unter dem Einflusse der Wärme wird hoffentlich einiges Licht über diesen Gegenstand verbreiten.

Es giebt mehrere Verbindungen der Wolframsäure mit Wasserstoff, welche mit Ammoniak Salze von verschiedenen Eigenschaften bilden; *glüht man diese Salze*, so lassen sie als Rückstand

wasserfreie Wolframsäure. Je nachdem man aber diese oder jene Wasserstoff- oder Ammoniakverbindung anwendete, besitzt auch der Glührückstand verschiedene Eigenschaften. So giebt das parawolframsaure Ammoniak wasserfreie Parawolframsäure, die wiederum mit Ammoniak das vorige Salz erzeugt. Glüht man isowolframsaures Ammoniak, so lässt sich mit dem Rückstand dasselbe Salz wieder erzeugen. Die Zusammensetzung dieser verschiedenen wolframsauren Salze wird uns die Ursache dieser merkwürdigen Eigenschaften entdecken.

Erster Typus. Wolframsäure (Tungstique).

Ich bezeichne mit diesem Namen alle Salze, deren Formel durch

$$WO_4 R_2 + \text{oder ohne } nH_2O$$

ausgedrückt werden kann. Solche Salze sind: das wolframsaure Kali, Natron, Baryt und die meisten der unlöslichen wolframsauren Salze:

$WO_4 K_2 + 5\,Aq$, $WO_4 Na_2 + 2\,Aq$, Ba_2, Sr_2, Ca_2, $Mn_2 + Aq$, $Y_2 + 2\,Aq$, $(Fe, Mn)_2$, $Fe_2 + 3\,Aq$, Zn_2.

Ich kenne kein saures Salz, welches diesem Typus angehört. Diejenigen Salze, welche man mit dem Namen der zweifach-wolframsauren bezeichnet, haben eine andere Zusammensetzung und enthalten nicht dieselbe Säure wie die vorhergehenden. Wenn man tropfenweise ein lösliches wolframsaures Salz in überschüssige, mit Wasser verdünnte Salpetersäure giesst, so bildet sich unmittelbar ein gallertartiger Niederschlag. Giesst man aber im Gegentheil dieselbe Quantität Salpetersäure tropfenweise in das wolframsaure Salz, so bildet sich der Niederschlag nicht sogleich. Zuweilen entsteht er nach Verlauf von fünf bis zehn Minuten, manchmal aber bildet er sich durchaus nicht.

Es giebt eine Wasserstoffverbindung der Wolframsäure, die diesem Typus entspricht; es ist dieses die gelbe Säure, welche man beim Behandeln des reinen Wolframs mit Königswasser erhält. Sie enthält $WO_4 H_2$, widersteht einer Temperatur von 200°, löst sich leicht in Ammoniak und giebt wahrscheinlich ein Salz desselben Typus $WO_4 Am_2$; es zersetzt sich aber beim Abdampfen und bildet zuerst parawolframsaures Ammoniak (gewöhnliches zweifach-wolframsaures), welches sich nur wenig in Wasser *löst und durch* Zusatz eines grossen Ueberschusses an Ammoniak

nicht mehr in der Quantität aufgelöst werden kann, in welcher es ursprünglich aufgelöst war. Diese wolframsaure Wasserstoffverbindung lässt beim Glühen als Rückstand WO_3. Der weisse, gallertartige Niederschlag, welchen man erhält, wenn man ein neutrales wolframsaures Salz in Salpetersäure giesst, ist wahrscheinlicherweise ein Hydrat der wolframsauren Wasserstoffverbindung:

$$WO_4H + n\,Aq.$$

Zweiter Typus. Parawolframsäure (Paratungstique).

Unter diesen Typus gehören alle Salze, die man mit dem Namen des zweifach-wolframsauren Kali's, Natrons, Ammoniaks, Baryts und Strontians belegt hat. Ich erhielt eine grosse Anzahl alkalischer Salze, die diesem Typus angehören. Die Natronsalze ausgenommen, sind alle anderen in Wasser sehr wenig löslich. Bringt man letztere mit einer sehr kleinen Menge lauen Wassers zusammen und setzt eine sehr geringe Menge verdünnter Salpetersäure hinzu, so lösen sie sich unmittelbar auf und nach einigen Secunden fällt ein Theil der Säure nieder, während neue wolframsaure Salze aufgelöst bleiben. Es giebt wasserfreie Parawolframsäure und zwei Hydrate der parawolframsauren Wasserstoffverbindung; diese Säuren bilden als Hydrate und im wasserfreien Zustande mit Ammoniak das parawolframsaure Salz letzterer Base. Ich habe folgende Verbindungen erhalten, die mit Ausnahme der Säuren sämmtlich krystallisirt waren:

I.	Wasserfreie Parawolframsäure	W_4O_{12}.	
II.	Verbindung d. Parawolframsäure mit Wasserstoff bei 200°	$W_4O_{14}H_4$.	
III.	Dieselbe Verbindung, gefällt	$W_4O_{14}H_4$	+ 2 Aq.
IV.	Dieselbe Verbindung, gefällt	$W_4O_{14}H_4$	+ 8 Aq.
V.	Parawolframsaures Ammoniak	$W_4O_{14}Am_{\frac{1}{3}}H_{\frac{7}{3}}$	+ Aq.
VI.	Parawolframsaur. Ammoniak (dimorphe Varietät)	$W_4O_{14}Am_{\frac{1}{3}}H_{\frac{7}{3}}$	+ 3 Aq.
VII.	Dasselbe Salz, in heissem Wasser krystallisirt	$W_4O_{14}Am_{\frac{1}{3}}H_{\frac{7}{3}}$	+ Aq.
VIII.	Dasselbe Salz, in heissem Wasser krystallisirt	$W_4O_{14}Am_2H$	+ 2 Aq.
IX.	Wasserstoffverbindung der Parawolframsäure, in heissem Wasser *krystallisirt (?)*	$W_4O_{14}Am_2H$	+ 4 Aq.

X.	Parawolframsaures Kali	$W_4O_{14}K_{\frac{1}{8}}^{6}H_{\frac{3}{4}} + 3Aq.$
XI.	Amorphes parawolframsaur. Kali	$W_4O_{14}K_2H_2 + xAq.$
XII.	Parawolframsaures Natron	$W_4O_{12}Na_{\frac{1}{2}}^{10}H_{\frac{3}{4}} + 9Aq.$
XIII.	Parawolframsaures Natron	$W_4O_{14}Na_8H + 8Aq.$
XIV.	Parawolframsaures Ammoniak-Kali	$W_4O_{14}K_{\frac{1}{6}}^{13}Am_{\frac{1}{6}}^{1}H_{\frac{1}{6}} + 3Aq.$
XV.	Parawolframsaures Kali-Natron	$W_4O_{14}K\,Na_2H + 8Aq.$
XVI.	Dasselbe Salz	$W_4O_{14}K_{\frac{5}{2}}Na_{\frac{3}{2}}H_{\frac{3}{2}} + Aq.$
XVII.	Parawolframsaures Ammoniak-Natron	$W_4O_{14}Na_{\frac{3}{4}}Am_{\frac{3}{4}}H_{\frac{1}{2}} + 2Aq$
XVIII.	Parawolframsaures Kali-Natron-Ammoniak	$W_4O_{14}K_{\frac{1}{6}}^{1}Na_{\frac{1}{6}}^{1}Am_{\frac{1}{7}}^{1}H_{\frac{1}{6}}^{1} + 4Aq.$
XIX.	Dasselbe Salz	$W_4O_{14}KNaAm_{\frac{1}{4}}H_{\frac{3}{4}} + 4Aq.$

Wenn man diese Salze bis ungefähr auf 200° erhitzt, so verlieren sie ihr Krystallwasser; behandelt man sie dann mit Wasser, so lösen sie sich auf und krystallisiren in ihrer ursprünglichen Form. Erhitzt man sie aber bis zum Rothglühen, so verlieren sie allen Wasserstoff, welchen sie enthalten, in der Form von Wasser; dann aber ist der Rückstand beim Glühen unlöslich in siedendem Wasser.

So verliert das Natronsalz XII 9 Aequivalente Wasser und löst sich darauf unmittelbar in einer sehr geringen Menge Wasser auf. Verjagt man auch noch $H_{\frac{3}{4}}O_{\frac{1}{4}}$, was ihm bleibt, eine Quantität, die ungefähr 5 Tausendtheilen entspricht, so wird es in siedendem Wasser unlöslich. Nach lange Zeit fortgesetztem Sieden löst sich jedoch eine geringe Menge auf.

Die wolframsauren Ammoniaksalze V, VI, VII und VIII bilden das gewöhnlich für zweifach-wolframsaures Ammoniak gehaltene Salz. Durch fortgesetztes Sieden gehen diese Salze in den Typus der Metawolframsäure über.

Dasjenige Salz, welches sich beim Sieden des wolframsauren Kali's oder Natrons mit einem Ammoniaksalze bildet, ist nicht, wie Wöhler angiebt, zweifach-wolframsaures Ammoniak, sondern ein Doppelsalz.

Das zweifach-wolframsaure Ammoniak habe ich nicht untersucht, Anthon giebt ihm die Formel:

$$WO_4Sr + H + \tfrac{3}{2}Aq.$$

Durch doppelte Zersetzung mit einem Ammoniaksalze und salpetersaurem Strontian erhielt ich zwei krystallinische Niederschläge von verschiedenem Aussehen, welche beide Ammoniak enthielten. Die folgenden Salze V, X und XIV scheinen isomorph zu sein, dasselbe gilt auch von XVI, XVIII und XIX.

Die Salze XII, XIII und XV bieten sehr bemerkenswerthe Formen dar.

Das Natronsalz $Na_{\frac{9}{2}} H_{\frac{1}{2}} + 9\,Aq$ und das Doppelsalz $K\,Na_2\,H + 8\,Aq$ krystallisiren beide in schiefen Prismen mit schiefwinkliger Grundfläche. Sie sind beide mit zahlreichen Facetten versehen, die genau correspondiren; die Basis beider ist von perlmutterartigem Ansehen, sie spalten sich leicht in der Richtung der Basis. Zwei Facetten, die sich an beiden Krystallen entsprechen, sind gleichmässig gestreift. Das Auge vermag diese Krystalle nicht von einander zu unterscheiden, die Winkelmessung bietet aber die sonderbarsten Resultate dar. In der That ist die Hälfte der entsprechenden Winkel dieser beiden Krystalle merklich gleich, während die andern gänzlich verschieden sind.

Es könnte scheinen, als wären die beiden Salze unter der Gestalt:

$$W_4\,O_{14}\,N_{\frac{9}{2}}\,H_{\frac{1}{2}} + 8\,Aq,$$
$$W_4\,O_{14}\,K\,Na_2\,H + 8\,Aq$$

isomorph, ein Atom Wasser aber zum ersteren Salze hinzugefügt, stelle sich auf die eine Seite der Gruppirung der Molecüle, ohne seine allgemeine Harmonie zu stören.

Das Salz:

$$W_4\,Na_3\,H + 8\,Aq$$

ist von demselben Aussehen wie die vorhergehenden, auch fast mit denselben Abänderungen und derselben Spaltbarkeit; ich konnte aber seine Winkel nur oberflächlich messen. Es scheint übrigens dem schiefen rhombischen Prisma anzugehören.

Die Form und die Zusammensetzung dieser drei Salze erinnert mich an die des Natron-Kalk- und Natron-Kalk-Mesotyps. Ich glaube, dass die Seltsamkeiten, welche man in der Form und der Zusammensetzung dieser Silicate beobachtet hat, verschwinden würden, wenn man vollkommen krystallisirte und gemessene Proben untersuchte, hauptsächlich aber wenn man das *Wasser mit der grössten Sorgfalt* bestimmte.

Dritter Typus. Metawolframsäure (Métatungstique).

Wenn man ein parawolframsaures Ammoniaksalz mehrere Stunden lang sieden lässt, so setzt sich ein Theil dieses Salzes beim Erkalten ab; verdampft man die Lösung fast bis zur Sirupsconsistenz, so scheiden sich grosse reguläre Octaëder ab, die in Wasser äusserst leicht löslich sind. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man parawolframsaures Ammoniak mit einer sehr kleinen Menge Salpetersäure behandelt. Es mag sich ein Niederschlag bilden oder nicht, so wird die filtrirte Lösung abgedampft, aus welcher sich das Salz ebenfalls in Octaëdern abscheidet. Bei einem Versuche erhielt ich dasselbe Salz mit schönen regulären Prismen von 120° gemengt.

Margueritte erhielt beim Behandeln des wolframsauren Ammoniaks mit Wolframsäurehydrat gleichfalls ein in Octaëdern krystallisirtes Salz, die Zusammensetzung meines Salzes aber stimmt nicht mit der von Margueritte aufgestellten Formel.

Diese Octaëder gehören dem Typus

$$W_3\,O_{10}\,R_2$$

an; concentrirte Chlorwasserstoffsäure fällt ihre Lösung nicht. Beim Sieden bildet sich ein gelber Absatz, auf den ich weiter unten zurückkommen werde; Platinchlorid erzeugt einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid und die abgegossene und abgedampfte Lösung giebt einen weissen Absatz, der, unter dem Mikroskope geprüft, aus den sonderbarsten und verschiedensten Krystallen besteht. Dieser Absatz ist in Wasser und Alkohol sehr löslich; die Auflöslichkeit dieser Säure erklärt uns, weshalb gewisse wolframsaure Salze mit Säuren keinen Niederschlag geben.

Behandelt man metawolframsaures Ammoniak mit Ammoniak und dampft die Lösung bei sehr gelinder Wärme ab, so setzen sich von Neuem reguläre Octaëder ab. Wenn man aber die ammoniakalische, selbst sehr verdünnte Lösung sieden lässt, so scheidet sich beim Erkalten ein neues Salz in rhomboïdischen Tafeln ab (isowolframsaures Salz), welches, mit Säuren behandelt, sogleich einen reichlichen Niederschlag giebt.

Das metawolframsaure Ammoniak enthält:

$$W_3\,O_{10}\,Am\,\tfrac{5}{3}\,H\,\tfrac{1}{3} + 5\,Aq;$$

bis auf 200° erwärmt, verliert es 5 Aequivalente Wasser; beim Behandeln mit Wasser löst es sich augenblicklich auf und erzeugt Octaëder.

Beim Erhitzen bis zum angehenden Glühen lässt es als Rückstand wasserfreie Metawolframsäure $W_3 O_9$. Wenn man diese wasserfreie Säure mit Ammoniak behandelt, so erhält man isowolframsaures Ammoniak. Es kann auch nicht anders sein, da das metawolframsaure Salz mit Ammoniak ein isowolframsaures giebt.

Das eine Mal erhielt ich zufällig ein in sehr feinen Nadeln krystallisirtes wolframsaures Kali, welches mit Säuren, selbst bei Zusatz von Alkohol, keinen Niederschlag gab; es enthielt:

$$W_3 O_{10} K\tfrac{1}{2} H\tfrac{1}{2} + 3\,Aq.$$

Die Analyse wurde aber mit einer zu geringen Menge Substanz ausgeführt. Dieses Salz gleicht vollkommen demjenigen, für welches Margueritte die Formel:

$$5\,WO_3 + KO + 8\,Aq$$

aufstellte.

Eine kleine Menge dieses Salzes, die mir von Margueritte zugestellt wurde, verlor beim Glühen dieselbe Menge Wasser als das meinige.

Vierter Typus. Isowolframsäure (Isotungstique).

Das isowolframsaure Ammoniak wird, wie ich so eben angab, durch Sieden des metawolframsauren Ammoniaks mit überschüssigem Ammoniak dargestellt.

Dieses Salz ist in Wasser nur wenig löslich; mit etwas warmem Wasser und einem Tropfen Salpetersäure zusammengebracht, löst es sich sogleich auf und giebt einige Augenblicke nachher einen gallertartigen Niederschlag, welcher der Parawolframsäure ähnlich ist, aber ganz verschiedene Eigenschaften besitzt. Behandelt man ihn unmittelbar darauf mit Ammoniak, so bildet sich wieder isowolframsaures Salz.

Das Ammoniaksalz giebt beim Glühen wasserfreie Isowolframsäure $W_2 O_6$. Wenn man die letztere mit Ammoniak behandelt, so bildet sich in rhomboïdischen Tafeln krystallisirtes isowolframsaures Salz; beim Sieden mit überschüssigem Ammoniak bildet *sich kein parawolframsaures* Salz. Beim Erwärmen bis

auf 200° bildet sich ein anderes Salz, das demselben Typus angehört und auf Zusatz von Ammoniak wieder in das frühere übergeht.

Lässt man tropfenweise eine Auflösung von parawolframsaurem Natron in einen grossen Ueberschuss von siedender Chlorwasserstoffsäure fallen, so erzeugt sich ein gelber Niederschlag, der dem ähnlich sieht, welchen man durch Behandeln des Wolframs mit Königswasser erhält; er hat dieselbe Zusammensetzung, aber ganz verschiedene Eigenschaften. Bis auf 200° erhitzt, verliert er die Hälfte seines Wassers und giebt beim Behandeln mit Ammoniak isowolframsaures Ammoniak.

Wir haben also:

Wasserfreie Isowolframsäure	$W_2 O_6$;
Isowolframsäurehydrat	$W_2 O_7 H_2$;
Isowolframsäurehydrat	$W_2 O_7 H_2 + Aq$;
isowolframsaures Ammoniak	$W_2 O_7 Am\frac{4}{3} H\frac{2}{3} + 2 Aq$;
isowolframsaures Ammoniak	$W_2 O_7 Am H$.

Fünfter Typus. Polywolframsäure (Polytungstique).

Wenn die aus dem Wolfram dargestellte gelbe Wolframsäure mit Ammoniak behandelt und dann langsam abgedampft wird, so setzt sich zuerst parawolframsaures und darauf isowolframsaures Ammoniak ab. Die abgedampfte Mutterlauge trennt sich alsdann in zwei Schichten, wovon die eine braun und sirupartig ist. Die sirupartige Schicht trocknet zu einer nicht krystallinischen Masse ein, die sich leicht in Wasser löst. Sie scheint aus einem Doppelsalze des Ammoniaks und des Eisens zu bestehen. Beim Behandeln mit concentrirter siedender Chlorwasserstoffsäure giebt sie einen weissen, nicht gelatinösen Niederschlag, welcher durch Sieden nicht gelb wird. Dieser weisse Niederschlag ist Polywolframsäure.

Mit Ammoniak giebt sie ein leicht lösliches Salz, welches beim Abdampfen zu einer gummiähnlichen Masse gesteht. Sowohl die Säure, als auch das Ammoniaksalz, geben beim Glühen wasserfreie Polywolframsäure. Letztere löst sich beim Behandeln mit Ammoniak leicht auf und erzeugt wieder das gummiähnliche Salz. Als ich kohlensaures Kali mit einem grossen *Ueberschusse an* Wolfram zusammenschmolz, erhielt ich ein Ge-

menge mehrerer Salze, von denen das eine in siedendem Wasser leicht, in kaltem fast unlöslich war, nicht krystallisirte und dem braunen sirupähnlichen Ammoniaksalz zu entsprechen schien. Ein anderes pulverförmiges Salz gab beim Behandeln mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure einen pulverförmigen, der Polywolframsäure ähnlichen Niederschlag, während die sehr saure verdampfte Lösung prächtige sechsseitige Säulen ausschied, die offenbar einem neuen Typus angehören.

Da ich ausser der Wasserstoffverbindung kein polywolframsaures Salz analysirt habe, so gebe ich folgende Formeln nur mit vieler Zurückhaltung:

die wasserfreie Säure $W_6 O_{18}$,
das bei 200° getrocknete polywolframsaure Salz $W_6 O_{21} H_6$,
getrocknetes polywolframsaures Salz $W_6 O_{21} H_6 + 2Aq.$

Ich gab an, dass ich beim Behandeln eines parawolframsauren Salzes mit einer geringen Menge Salpetersäure ein Gemenge von octaëdrischem metawolframsaurem Salz und einem andern Salz erhielt, welches in grossen, breiten Prismen, deren Winkel 120° betrug, krystallisirte. Dieses Salz gehört seinen Eigenschaften nach ebenfalls einem neuen Typus an. Mit Platinchlorid giebt es dieselbe auflösliche Säure, welche man aus dem metawolframsauren Salze erhält; mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht kein Niederschlag, während das metawolframsaure Salz durch dasselbe gefällt wird. Mit Ammoniak behandelt, verwandelt es sich in parawolframsaures Salz. Chlorwasserstoffsäure fällt es ebenfalls nicht. Margueritte entdeckte ein wolframsaures Salz, von welchem er mir eine Probe übersandte und welchem er die Formel gegeben hatte:

$$6\,W O_3,\ Am O + 6\,Aq.$$

Dieses Salz krystallisirt unregelmässig und ähnelt einigermaassen dem Axinit; die drei Flächen neigen sich gegen einander unter einem Winkel von 112°.

Ich fand, dass dieses Salz ein Doppelsalz aus Kali und Ammoniak ist. Der Irrthum des Hrn. Margueritte rührt daher, dass er einen Niederschlag der Wolframsäure, der durch ein Kalisalz erzeugt worden war, anwendete. Die mit alkalischen Salzen erhaltenen Niederschläge halten immer eine grössere oder *geringere Menge der Base zurück*, so dass man, um ein saures

[redacted]

Ammoniaksalz darzustellen, immer eine Säure anwenden muss, die mittelst eines Ammoniaksalzes erzeugt werden war.

Ausserdem stellte ich noch andere Ammoniaksalze dar, von denen ich aber erst sprechen will, wenn es mir gelungen ist, die Umstände, unter welchen sie sich bilden, genau anzugeben.

Ich halte es für überflüssig, weiter auf die Analogie zwischen der Zusammensetzung dieser Salze und der Silicate einzugehen; dass es zwei Kieselsäuren giebt, wissen wir schon. Die drei verschiedenen Aether veranlassen uns aber, deren drei anzunehmen. Alle wolframsauren Salze, die neutralen ausgenommen, enthalten Wasserstoff oder basisches Wasser: sollte ganz dasselbe nicht auch bei den meisten der Silicate stattfinden?

Wenn wir die Formeln der dualistischen Theorie anwenden, so müssen die parawolframsauren Salze folgendergestalt ausgedrückt werden:

XII. $12\,WO_3 + 5\,NaO + HO + 27\,Aq.$

XIV. $13\,(12\,WO_3 + 5\,KO + HO + 36\,Aq) + 7\,(12\,WO_3 + 5\,AmO + HO + 36\,Aq).$

XVIII. $3(12\,WO_3 + 5\,KO + HO + 48\,Aq) + 3(12\,WO_3 + 5\,NaO + HO + 48\,Aq) + 13\,(12\,WO_3 + 5\,Am\,O + HO + 48\,Aq)$ etc.

Ich halte mich bei diesem Gegenstand nicht ferner auf; er veranlasst mich jedoch, einige Worte über die Formel der Eisencyanüre, Eisencyanide und der knallsauren Salze zu sagen. Die Cyanüre unterscheiden sich ihren Eigenschaften nach so sehr von den Eisencyanüren, dass man nothwendigerweise diese Salze zu verschiedenen Typen rechnen muss.

Ich nehme zwei Typen an:

1) den Typus Cyanür $= C\,N\,R$;

2) den Typus Paracyanür $= C_2\,N_2, R_2$.

In dem letzteren ist R_2 constant, diese Zahl ist aber die Summe verschiedener Bruchzahlen.

So hat man:

Ferrocyanwasserstoffsäure	$C_2\,N_2, F_{\frac{1}{2}}\,H_{\frac{1}{2}}$,
Ferrocyankalium	$C_2\,N_2, F_{\frac{1}{2}}\,K_{\frac{1}{2}} + 2\,Aq$,
Ferrocyannatrium	$C_2\,N_2, F_{\frac{1}{2}}\,N_{\frac{1}{2}} + 8\,Aq$,
Ferrocyankalium-Baryum	$C_2\,N_2, F_{\frac{1}{2}}\,K_{\frac{1}{4}}\,Ba$,

Ferrocyankalium-Eisen-Baryum	$C_2 N_2$, $F\frac{3}{2} K\frac{1}{2} Fe$,
lösliches Berlinerblau	$C_2 N_2$, $F\frac{3}{2} K\frac{1}{2} f$,
gewöhnliches Berlinerblau	$C_2 N_2$, $F\frac{3}{2} f\frac{1}{2} + 2\,Aq$,
Ferridcyanwasserstoffsäure	$C_2 N_2$, $f H$,
Ferridcyankalium	$C_2 N_2$, $f K$,
Turnbull's Blau	$C_2 N_2$, $f F$,
Silber-Knallsäure *(Acide argentofulm.)*	$C_2 N X$, $Ag H$,
knallsaures Kali *(Ac. fulminate de pot.)*	$C_2 N X$, $Ag K$,
knallsaures Silberoxyd *(Ac. fulm. d'arg.)*	$C_2 N X$, $Ag Ag$.

Das cyansaure, knallsaure und cyanursaure Silberoxyd werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

$(CNO + AgO)$, $(C_2 N_2 O_2 + 2\,AgO)$, $(C_3 N_3 O_3 + 3\,AgO)$.

Derartige Formeln gestatten uns aber nicht einzusehen, warum das mittlere Glied mit Heftigkeit explodirt, während den beiden andern diese Eigenschaft abgeht.

Es ist bekannt, dass die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen und welche, wie das Pyroxylin, die pikrinsauren und nitrobenzoësauren Salze, durch den Schlag oder durch Erwärmen detoniren, X_2 oder $N_2 O_4$ enthalten. Da die knallsauren Salze durch Salpetersäure und Alkohol entstehen, so kann man mit Gerhardt annehmen, dass sich der Sauerstoff darin als $N_2 O_4$ befindet. Ferner sehen wir, dass die knallsauren Salze, die zu demselben Typus wie die Paracyanüre gehören, einen Theil der Base in einem Zustande enthalten, in welchem sie durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann.

XV.

Bemerkungen zu H. Rose's Urtheil über das Ilmenium.

Von

R. Hermann.

In Poggendorff's Annalen, 1847, Nro. 5, findet sich ein Aufsatz von H. Rose über die Zusammensetzung des Uranotantals, in welchem der geehrte Hr. Verfasser auch das Ilmenium

berührt und dabei die Ansicht ausspricht, dass dasselbe kein eigenthümliches Metall, sondern ein Gemenge von Niobium und Wolfram sei.

Da ich bei der in diesem Journale, 1847, Nro. 8, enthaltenen zweiten Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Ilmenium noch nicht mit der eben erwähnten Ansicht Rose's bekannt sein konnte, so sehe ich mich genöthigt, dieselbe noch nachträglich zu beleuchten.

Es ist sehr wahr, dass Niobium und Ilmenium, so wie ihre Verbindungen, grosse Aehnlichkeit mit einander haben.

Das spec. Gewicht der Säuren beider Metalle ist nahe gleich, nämlich: 3,95 und 4,1 — 4,3.

Beide metallische Säuren werden beim Glühen vorübergehend gelb.

Beim Glühen in Wasserstoffgas nehmen sie eine graue Farbe an.

Die Hydrate beider Säuren bilden Stücke mit glänzendem Bruche. Dieselben nehmen in Berührung mit Zink und Säuren eine blaugraue Farbe an.

Salzsäure schlägt beide Säuren aus ihren alkalischen Lösungen fast vollständig nieder.

Beide Säuren treiben beim Glühen mit kohlensaurem Natron nahe gleiche Mengen Kohlensäure aus; Ilmensäure 28,0 p. C., Niobsäure 29,4 p. C.

Dieser merkwürdige Umstand erklärt sich dadurch, dass Niobsäure 2 Atome Kohlensäure austreibt, also ein basisches Natronsalz bildet, während Ilmensäure nur 1 Atom Kohlensäure austreibt.

Die Natronsalze beider Säuren sind sich äusserlich täuschend ähnlich. Sogar ihr Wassergehalt differirt nur wenig und beträgt, da das niobsaure Natron 7 Atome, das ilmensaure Natron dagegen nur 5 Atome Wasser enthält, bei ersterem 29,6 p. C., bei letzterem 28,9 p. C.

So weit stimmen die Eigenschaften beider Säuren und ihrer Verbindungen überein; werfen wir jetzt einen Blick auf ihre Verschiedenheiten.

1) Schon das Löthrohrverhalten beider Säuren ist auffallend verschieden. Niobsäure giebt nämlich mit Phosphorsalz in der
eren Flamme ein blaues Glas. Ilmensäure dagegen giebt so-

wohl mit Borax als mit Phosphorsalz in der inneren Flamme farblose Gläser. — Ich habe zwar oft Säuren aus uranotantalähnlichen Mineralien und aus Pyrochlor unter den Händen gehabt, die das Phosphorsalz blau oder braun färbten, diese Säuren waren aber natürlich keine reine Ilmensäure. Sie waren Gemenge aus Ilmensäure und Niobsäure, vielleicht auch mit Pelopsäure. Durch Umschmelzen derselben mit saurem schwefelsaurem Ammoniak und Behandeln des Hydrats mit concentrirter Schwefelsäure, wie ich diess schon früher angegeben habe, konnten sie aber stets leicht dahin gebracht werden, dass sie das Phosphorsalz nicht mehr blau färbten. Schwieriger war es, durch diese Behandlung der Ilmensäure eine Substanz zu entziehen, die dem Phosphorsalze einen schwachen Stich in's Bräunliche gab und welche Substanz vielleicht Pelopsäure ist. Diese bräunliche Färbung war aber stets so unbedeutend, dass sie erst bemerkbar wurde, wenn man die Perle gegen eine weisse Unterlage hielt. Wenn man dagegen das Phosphorsalz mit Ilmensäure übersättigt und zwar auf die Weise, dass ein Theil der Säure ungelöst bleibt, so nimmt dieser ungelöste Theil in der innern Flamme eine graublaue Färbung an, eben so wie die Säure beim Glühen in Wasserstoffgas. Das diese ungelöste Säure umgebende klare Glas zeigt sich aber farblos.

Die Säure, welche Rose aus Uranotantal abschied, färbte das Phosphorsalz blau; sie enthielt also offenbar Niobsäure. Hieraus kann aber nicht gefolgert werden, dass auch reine Ilmensäure das Phosphorsalz färben müsse. Im Gegentheil ist dieses verschiedene Verhalten der einfachste und am leichtesten wahrnehmbare Beweis der Verschiedenheit beider Substanzen und der Unhaltbarkeit von Rose's Behauptung, dass die Ilmensäure ein Gemenge von Wolframsäure und Niobsäure sei. Denn wie wäre es möglich, frage ich, dass ein solches Gemenge das Phosphorsalz nicht färbe, da doch jeder der einzelnen Gemengtheile das Phosphorsalz stark färben müsste?

2) Wenn man Chlorniobium in Salzsäure löst, die Lösung mit Wasser verdünnt und sie hierauf mit Zinkblech in Berührung bringt, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich schön blau. Erst nach längerer Einwirkung des Zinkes wird die Färbung zuerst schmuzig blau, dann braun. Zuletzt fallen braune Flocken aus der Lösung. Wenn *man dagegen* Chlorniobium auf dieselbe Weise

behandelt, so entsteht keine blaue Färbung der Lösung. Die Flüssigkeit wird sogleich braun, anfänglich lichtbraun, später dunkelbraun. Zuletzt fallen braune Flocken aus der Lösung. Auch diese Reaction beweist nicht allein die Verschiedenheit von Niobium und Ilmenium, sondern auch die Abwesenheit von Wolfram in der von mir untersuchten Ilmensäure.

3) Niobsäure-Hydrat, dargestellt durch Fällen von niobsaurem Natron mit Salzsäure, löst sich leicht und vollständig in concentrirter warmer Schwefelsäure auf. Diese Lösung kann bis zu einem gewissen Grade mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sich schwefelsaure Niobsäure abscheidet.

Ilmensäure-Hydrat löst sich nicht in concentrirter warmer Schwefelsäure auf. Beim Verdünnen der sauren Masse mit Wasser bleibt die schwefelsaure Ilmensäure als durchscheinender Klumpen ungelöst.

4) Saures schwefelsaures Niobsäure-Natron löst sich in *wenig* Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, die filtrirt werden kann. Zusatz von mehr Wasser scheidet schwefelsaure Niobsäure ab.

Saures schwefelsaures Ilmensäure-Natron wird schon durch wenig Wasser zerlegt, unter vollständiger Abscheidung der schwefelsauren Ilmensäure.

5) Schwefelsaure kalihaltige Niobsäure, dargestellt durch Schmelzen von Niobsäure mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen, löst sich im feuchten Zustande leicht und vollständig in warmer concentrirter Salzsäure auf. Diese Lösung kann mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sich die Säure ausscheidet. Zusatz von schwefelsaurem Kali scheidet schwefelsaure Niobsäure ab.

Schwefelsaure kalihaltige Ilmensäure ist auch im feuchten Zustande ganz unlöslich in concentrirter warmer Salzsäure.

Dagegen löst sich schwefelsaure Ilmensäure, dargestellt durch Schmelzen von Ilmensäure mit saurem schwefelsaurem Ammoniak und Auswaschen mit *wenig* Wasser leicht und vollständig in concentrirter warmer Salzsäure auf. War die schwefelsaure Ilmensäure zu lange gewaschen und dadurch ein zu grosser Theil in Hydrat umgewandelt worden, so verliert sie dadurch ihre Löslichkeit in Salzsäure, indem das Ilmensäure-Hydrat unlöslich ist in dieser Säure.

6) Verschieden sind die Färbungen der Niederschläge, welche Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür in Lösungen von ilmensaurem und niobsaurem Natron hervorbringen. Die Niederschläge der Ilmensäure haben nämlich Nüancen, in denen die braune Farbe vorwaltet. Die Niederschläge der Niobsäure sind orange und roth. Rose erklärt freilich diese Verschiedenheit durch einen Wolframgehalt der von mir untersuchten Säure. Dem kann ich aber nicht beistimmen. Die von mir untersuchte Ilmensäure konnte keine Wolframsäure enthalten aus folgenden Gründen:

a) Weil sie mit Phosphorsalz farblose Gläser gab;

b) weil die Lösung ihres Chlorids durch Zink nicht blau gefärbt wurde;

c) weil sie ein Chlorid gab, welches eine licht schwefelgelbe Farbe hatte und aus dem durch Erhitzen kein rothes Wolframchlorid abgetrieben werden konnte;

d) weil beim Digeriren ihres Hydrats mit Schwefel-Ammonium keine Spur eines Schwefelmetalls ausgezogen wurde. Auch Aetzammoniak zog aus dem Hydrate keine Spur Wolframsäure aus.

Demnach betrachte ich die verschiedene Färbung obiger Niederschläge ebenfalls als einen Beweis der Verschiedenheit von Niobium und Ilmenium.

7) Verschieden und zwar sehr bedeutend verschieden sind endlich die Atomgewichte beider Metalle, mithin auch die quantitative Zusammensetzung aller ihrer Verbindungen. Das Atomgewicht des Ilmeniums beträgt nämlich 786,59.

Niobium aus Aeschynit, dessen absolute Reinheit jedoch vielleicht noch etwas zweifelhaft ist, da es möglicherweise Pelopium enthalten konnte, hatte ein Atomgewicht von 1251,53.

Nach Rose hat das Niobium ein noch etwas höheres Atomgewicht als Tantal; es wäre also noch etwas höher als 1331,15.

Wenn also das Ilmenium, wie Rose glaubt, wolframhaltiges Niobium wäre, so müsste sein Atomgewicht statt 786,59 über 1251,53 betragen. Es ist diess eine Differenz, die wohl auch für den Ungläubigsten etwas zu stark sein dürfte.

Chlorilmenium enthielt 53,0 p. C. Chlor; Chlorniobium nur 41,67 p. C. Ilmensaures Natron enthielt 28,39 p. C. Natron; niobsaures Natron dagegen nur 21,04 p. C.

Ich glaube, dass diese Zahlen die Verschiedenheit von Ilmenium und Niobium schon hinreichend darthun, und gehe deshalb zu einem anderen Gegenstande von Rose's Abhandlung über, nämlich zu der Zusammensetzung des Uranotantals.

Rose erhielt eine Partie dieses Minerals, die sich noch besonders dadurch auszeichnete, dass sie nicht mit Columbit vermengt war, von Hrn. v. Samarski in St. Petersburg. Dieser Uranotantal hatte ein spec. Gewicht von 5,625; 5,617; 5,614.

Die Analysen gaben:

Metallische Säuren	56,38	56,00	55,91
Talkerde	0,80	0,75	0,75
Kalkerde mit Manganoxydul	0,92	1,02	1,88
Eisenoxydul	15,43	15,90	15,94
Uranoxyd	14,16	16,70	16,77
Yttererde	9,15	11,04	8,36
Kupferoxyd	Spuren	Spuren	Spuren
	96,84	101,41	99,61.

Die metallischen Säuren bestanden aus Niobsäure und Wolframsäure. Rose bemerkt jedoch, dass sich diese Wolframsäure von der Niobsäure *nicht* durch Schwefel-Ammonium trennen liess (?).

Der von mir untersuchte Ytteroilmenit war dagegen gewöhnlich mit Columbit verwachsen. Sein specifisches Gewicht betrug: 5,398; 5,430; 5,450. Seine Zusammensetzung war:

Ilmensäure	61,33	57,813
Titansäure	1,50	5,901
Cer- und Lanthanoxyd	—	2,273
Yttererde	19,74	18,302
Uranoxydul	5,64	1,869
Eisenoxydul	8,06	13,613
Manganoxydul	1,00	0,330
Kalkerde	2,03	0,500
Wasser	1,66	—
	101,01	100,601.

Es fragt sich jetzt: Kann man Rose's Uranotantal für identisch halten mit meinem Ytteroilmenit?

Der Umstand, dass der von Rose untersuchte Uranotantal *nicht* mit Columbit verwachsen war, deutet auf ein verschiedenes Vorkommen desselben. Er kann nämlich nicht, wie der Ytteroilmenit, mit Columbit zusammen vorkommen. Der Uranotantal stammt daher entweder aus einer ganz anderen Grube, oder doch von einem anderen Puncte der Grube, wo sich der Ytteroilmenit *und* Columbit zusammen vorfinden.

Die zwar geringe, aber constante und deutlich ausgesprochene Verschiedenheit der specifischen Gewichte beider Mineralien, von 5,4 und 5,6, deutet auf eine constante Verschiedenheit ihrer Mischung. Diese Verschiedenheit findet sich denn auch in dem so verschiedenen Gehalte beider Mineralien von Uran und Yttererde.

Selbst wenn es sich, wie mir diess sehr wahrscheinlich ist, finden sollte, dass die Form beider Mineralien übereinstimmt, so würde auch dadurch noch nicht ihre Identität erwiesen sein. Wir haben an Columbit und Wolfram ein naheliegendes Beispiel, dass zwei Mineralien von gleicher Form und sehr ähnlicher äusserer Beschaffenheit und chemischer Constitution doch ganz verschiedene metallische Säuren enthalten können.

Wenn daher Rose fand, dass der Uranotantal oder Samarskit, wie er dieses Mineral gegenwärtig nennt, Niobsäure und Wolframsäure enthalte, so folgt daraus noch nicht, dass auch der Ytteroilmenit diese Säuren enthalten müsse, und noch weniger, dass das Ilmenium ein Gemenge von Wolfram und Niobium sei.

Ilmenium und Niobium stehen sich allerdings sehr nahe. Viele ihrer Eigenschaften stimmen nahe überein, andere aber nicht. Eine Hauptverschiedenheit beider Metalle beruht in ihren so verschiedenen Atomgewichten und in der daraus hervorgehenden Verschiedenheit der quantitativen Zusammensetzung ihrer Verbindungen. Ich erlaube mir daher, H. Rose zu ersuchen, die Verbindungen der metallischen Säuren aus Pyrochlor und den uranotantalähnlichen Mineralien in Vergleich mit den Verbindungen des Niobiums in quantitativer Hinsicht zu untersuchen. Wenn Rose's Ansicht noch fest steht, dass das Niobium ein grösseres Atomgewicht als das Tantal besitze, so muss er bei diesen vergleichenden Untersuchungen bedeutende Verschiedenheiten finden. Es wird damit der erste Schritt gethan sein, um Rose's Zweifel in Betreff der Existenz des Ilmeniums zu heben.

XVI.

Ueber die Trennung des Nickels vom Kobalt.

Von

H. Rose.

(Aus d. Berichten d. Berl. Academie.)

Von den vielen Methoden, welche man schon seit langer Zeit zur Trennung des Nickels vom Kobalt vorgeschlagen hat, giebt nur die von Liebig genaue Resultate. Sie ist indessen mit einigen Unannehmlichkeiten verknüpft und erfordert viele Vorsichtsmaassregeln.

Die Scheidung, welche der Verfasser vorschlägt, beruht darauf, dass in einer Auflösung von Kobaltoxyd, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthält, die ganze Menge des Metalls sich vermittelst Chlorgases in Superchlorid verwandelt, während das Chlornickel sich dadurch in einer sauren Auflösung nicht verändert.

Die Methode ist folgende: Man löst beide Metalle in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung muss eine hinreichende Menge von freier Säure enthalten. Man verdünnt sie darauf mit vielem Wasser und leitet durch die Auflösung mehrere Stunden hindurch einen Strom von Chlorgas, damit die Flüssigkeit ganz damit gesättigt ist. Man setzt darauf kohlensaure Baryterde im Ueberschuss hinzu, und unter öfterem Umschütteln und Umrühren lässt man das Ganze in der Kälte 12 bis 18 Stunden stehen. Das gefällte Kobaltsuperoxyd mit der überschüssigen kohlensauren Baryterde werden mit kaltem Wasser ausgesüsst, in heisser Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, nach Entfernung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure wird aus der Auflösung das Kobaltoxyd durch Kalihydratauflösung gefällt und nach dem Aussüssen und Trocknen in einem Platin- oder Porcellantiegel mit Wasserstoffgas reducirt.

Die vom Kobaltsuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist rein grün. Sie ist vollkommen frei von jeder Spur von Kobaltoxyd. Nach Wegschaffung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure wird das Nickeloxyd durch Kalihydrat gefällt. Diese oder eine ähnliche

Methode kann auch mit Vortheil angewandt werden, um Nickel und Kobalt im reinsten Zustande darzustellen.

XVII.

Auffindung eines Sodagehaltes in der rohen Pottasche.

Pagenstecher veröffentlicht in den Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Bern No. 65 ein Verfahren, auf einfache und schnelle Weise eine Verfälschung der Pottasche mit Soda zu entdecken. In der unverfälschten Pottasche befindet sich als gewöhnliche Verunreinigung meist nur schwefelsaures Kali (und Chlorkalium); eine gesättigte Auflösung des schwefelsauren Kali's ist (wie diess bei vielen Salzen der Fall ist) im Stande, noch schwefelsaures Natron in beträchtlicher Menge aufzulösen. Diese Eigenschaft benutzt nun Pagenstecher zu seinem Untersuchungsverfahren. Es wird ein bestimmtes Gewicht, etwa 1 Loth, mit Wasser übergossen und so lange mit Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer reagirt; die Flüssigkeit wird zu Trockne abgedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Die zerriebene Salzmasse wird in einem graduirten Cylinder mit dem sechsfachen Gewichte einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali übergossen und umgerührt, die Flüssigkeit mit einem Heber von dem Bodensatze abgezogen und von Neuem eine gleiche Menge schwefelsaure Kalilösung auf den Rückstand gebracht. Nach einiger Zeit wird der Rückstand auf ein gewogenes Filter gebracht, der Trichter während des Filtrirens bedeckt, das Filter, nachdem es völlig abgetropft ist, feucht, und sodann bei 100° getrocknet gewogen. Die Differenz ist das verdunstete Wasser der Lösung des schwefelsauren Kali's, deren Concentration bekannt war. Man weiss daher, wie viel von dem Salze in dem verdunsteten Wasser gelöst war; diese Menge wird von dem Gewicht des Salzrückstandes abgezogen. War die Pottasche frei von Soda, so muss das Gewicht des jetzt rückständigen schwefelsauren Kali's gleich dem zuerst erhaltenen sein. War Natron in der Pottasche, so ist diess *als schwefelsaures Natron* fortgeführt; das Gewicht des

ersten Salzrückstandes hat sich dadurch vermindert. Der Verlust dient dazu, um das Gewicht der anfänglich vorhandenen Menge von Soda zu berechnen; war der Verlust V, so ist die Menge der Soda 887,2 (Ṅa S̈) : 662,2 (Ṅa C̈) = V : x.

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass zum Verfälschen der Pottasche durch Soda eine solche angewendet wird, welche etwa 20 p. C. schwefelsaures Natron enthält. Ehe man jene Wägungen ausführt, thut man wohl, das specifische Gewicht der abgelaufenen Lösung von schwefelsaurem Kali zu prüfen; ist es dasselbe wie vorher, so kann sie nichts aufgenommen haben; hat sie schwefelsaures Natron aufgenommen, so ist ihre Dichtigkeit natürlich gestiegen.

XVIII.

Ueber die Zusammensetzung des künstlichen Aventurins aus der Glasfabrik von Bigaglia in Venedig.

Von

C. Kersten,

Professor der analyt. Chemie in Freiberg.

Herr Wolf, Director der Glasfabrik in Adorf bei Winterberg in Böhmen, übergab mir ein Stück des oben bemerkten künstlichen Aventurins, um seine Zusammensetzung zu ermitteln. — Die Hauptmasse des künstlichen Aventurins besteht aus einer blassgelben Glasmasse, die in ziemlich starken Splittern noch durchsichtig ist. — Darin liegen fein zertheilt kleine rothe Krystalle von metallischem Kupfer.

100 Theile dieses Aventurins wurden zerlegt in:

67,3	Kieselsäure,
9,0	Kalkerde,
3,4	Eisenoxydul,
2,3	Zinnoxyd,
1,0	Bleioxyd,
4,0	metallisches Kupfer,
7,0	Natron,
5,3	Kali
99,3	Summa.

Diese Zusammensetzung dieses Aventurins kommt völlig der gleich, welche Péligot vor einigen Jahren in dem Aventurin derselben Fabrik fand. (*Comptes rendus XXII*, 547. Vergleiche dieses Journal, Band XXXVIII, S. 329.).

XIX.

Ueber die quantitative Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile in den organischen Körpern und namentlich die Bestimmung der Phosphorsäure in denselben betreffend.

H. Rose berichtete in der Sitzung der Berliner Academie über eine diesen Gegenstand betreffende Arbeit des Hrn. Heintz.

Hr. Heintz ist bei seinen Versuchen in Betreff der Aschenanalysen zu derselben Methode der Verkohlung der organischen Substanzen geführt worden, welche Hr. H. Rose in einer der früheren Sitzungen der Academie als eine rationellere bezeichnet hat. Schon seit längerer Zeit hat er dieselbe in seinem Laboratorium angewendet und anwenden lassen und es haben sich bei diesen Versuchen alle die Vorzüge deutlich herausgestellt, welche in jenem Vortrage zur Sprache gekommen sind. Nur hat sich gefunden, dass in den Fällen, in welchen die Asche kohlensaures und phosphorsaures Alkali enthält, etwas Kohlensäure selbst bei der zum Verkohlen angewendeten niedrigen Temperatur verloren geht, indem sich nämlich ein phosphorsaures Salz mit 3 Atomen alkalischer Basis bildet. Es muss daher die aus der Menge Kohlensäure erschlossene Menge kohlensauren oder organisch sauren Alkali's nach dieser Methode zu gering ausfallen, wenn nicht Sorge getragen wird, dass dieser Fehler eliminirt werde. Ihn dadurch auszuschliessen, dass man durch Kohlensäure jenes phosphorsaure Salz wieder in das gewöhnliche und in kohlensaures Natron zurückzuführen suchte, gelang nicht, da bei den Versuchen sich herausstellte, dass das pyrophosphorsaure Natron, welches in verkohlten Substanzen vorkommen kann, durch Einwirkung von Kohlensäure in saures pyrophosphorsaures und in kohlensaures *Natron zersetzt* wird.

Da nun anzunehmen ist, dass die phosphorsauren Alkalisalze, welche in solchen organischen Körpern vorkommen, die organische oder gar kohlensaure Salze enthalten, nicht von saurer Beschaffenheit sind, da sie aber andererseits wegen der in organischen Körpern stets vorhandenen Kohlensäure darin nicht in Form derer mit 3 Atomen fixer Basis bestehen können, so schlägt Hr. Heintz vor, die Menge der Kohlensäure auf die Weise zu bestimmen, dass man die verkohlte Masse der organischen Substanz mit Salzsäure digerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt und die rückständige Kohle mit Wasser auswäscht. Die Flüssigkeit wird dann zur Trockne abgedampft und der Rückstand schwach geglüht. Darauf bestimmt man die Menge Chlor, welche in der rückständigen Salzmasse enthalten ist. Die Differenz dieser Chlormenge und der aus einer anderen Portion der organischen Substanz erhaltenen ist die der ausgetriebenen Menge Kohlensäure äquivalente Menge Chlor. Hr. Heintz hat sich überzeugt, dass durch Salzsäure das phosphorsaure Natron von der Form $\ddot{\dot{P}}\dot{N}a_3$ auf die Weise ganz in das nach der Formel $\ddot{\dot{P}}\dot{N}a_2 + \dot{H}$ zusammengesetzte und in Chlornatrium zersetzt wird, und dass beim Abdampfen der sauren Flüssigkeit und anhaltendem schwachem Glühen des Rückstandes fast alle überschüssige Salzsäure verjagt werden kann. Allein bei seinen Versuchen erhielt er dennoch stets einen kleinen Ueberschuss davon. Da indessen einerseits die Menge des phosphorsauren Alkali's, die in organischen Substanzen vorkommen kann, sehr gering ist, andererseits aber aus den Versuchen des Hrn. Heintz hervorgeht, dass die nach seiner Methode erhaltenen Resultate der Wahrheit am nächsten kommen, so hielt er sich für berechtigt, dieselben allen bisher angegebenen vorzuziehen. Die beim Glühen gebildete Pyrophosphorsäure kann keinen Fehler veranlassen, da dieselbe beim Eindampfen der sauren Flüssigkeit in die gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt wird.

Um aber die ganze Menge der feuerbeständigen Bestandtheile einer organischen Substanz zu bestimmen, schlägt derselbe vor, den salzsauren Auszug der Kohle, mit der beim Verbrennen derselben zurückbleibenden Asche vereinigt, zur Trockne zu bringen, schwach zu glühen und zu wägen. Man erhält so viel an Gewicht *zu viel, als* die der gefundenen Menge Kohlensäure äqui-

valente Menge Chlor mehr wiegt als die Summe jener Quantität Kohlensäure und einer ihr äquivalenten Menge Sauerstoff. Es ist daher von der so gefundenen Menge feuerbeständiger Bestandtheile eine Grösse *a.* 0,246 (wenn *a* die gefundene Menge Kohlensäure bezeichnet) abzuziehen, wenn man die wahre Menge der in der organischen Substanz enthaltenen feuerbeständigen Stoffe finden will.

Die im Uebrigen von Hrn. Heintz zur Trennung der einzelnen Bestandtheile der Asche vorgeschlagene Methode bietet nur in sofern Neues dar, als sie eine derartige Combination bekannter Scheidungsmethoden ist, dass dadurch möglichst Zeit und Arbeit gespart wird, ohne dass doch die Genauigkeit der Analyse darunter leidet. Nur die Methode der Trennung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden und Alkalien, welche er vorschlägt, verdient einer besonderen Erwähnung. Da nach Mitscherlich's Versuchen das phosphorsaure Bleioxyd in Essigsäure unlöslich ist, andererseits aber Hr. Heintz die Angabe von Brett, dass es in Salmiaklösungen auflöslich sei, nur in soweit bestätigt fand, dass eine kaum nachweisbare Spur sich darin löst, so schlägt derselbe vor, die Phosphorsäure aus der Lösung jener Salze in Essigsäure mittelst salpetersauren Bleioxyds zu fällen. Allein da der Niederschlag nicht reines phosphorsaures Bleioxyd ist, sondern stets Chlorblei enthält, wenn Chlor in der Lösung enthalten war, so kann die Menge jener Säure nicht unmittelbar durch Wägung dieses Niederschlages ermittelt werden. Man muss ihn mit Schwefelsäure und Alkohol zersetzen und in der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure mittelst Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia niederschlagen.

Bei den Versuchen, welche Hr. Heintz anzustellen veranlasst war, um die Güte dieser Methode zu prüfen, fand er, wie schon erwähnt, dass das phosphorsaure Bleioxyd, wenn es aus einer Lösung niederfällt, die Chlor enthält, stets etwas Chlor an sich reisst, welches durch das anhaltendste Waschen mit heissem Wasser nicht entfernt werden kann. Diess veranlasste ihn, namentlich da Berzelius angiebt, das reinste phosphorsaure Bleioxyd würde durch Fällung des Chlorbleies mittelst phosphorsauren Natrons erhalten, die Zusammensetzung der phosphorsauren Salze des Bleioxydes einer *neuen Prüfung* zu unterwerfen. Er stellte

vier verschiedene Verbindungen desselben mit der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure dar.

1) $3\,\ddot{\dot{P}}\,\dot{P}b_3 + \dot{C}l\,Pb + \dot{H}$ entsteht, wenn eine kochende Lösung von Chlorblei durch einen Ueberschuss von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron gefällt und der entstandene weisse amorphe Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen wird. Diese Verbindung löst sich in verdünnter Salpetersäure leicht auf, verändert, wenn sie geglüht wird, vor dem Schmelzen nicht ihre Farbe, giebt aber dabei Wasser und zuweilen auch Spuren von Chlorblei aus. Vor dem Löthrohre schmilzt sie zu einer Perle, welche beim Erkalten die bekannten Erscheinungen des Krystallisirens und Erglühens zeigt. Diese Verbindung ist im geglühten Zustande eben so zusammengesetzt wie das in der Natur vorkommende Buntbleierz.

2) $2\,\ddot{\dot{P}}\,\dot{P}b_3 + \dot{C}l\,Pb$ entsteht, wenn eine kochende Lösung von Chlorblei unvollständig durch phosphorsaures Natron niedergeschlagen wird. Diese Verbindung gleicht vollkommen der vorigen. Nur dadurch unterscheidet sie sich von derselben, dass sie beim Erhitzen wenig oder gar kein Wasser abgiebt und dabei gelb wird, welche Farbe jedoch beim Erkalten wieder verschwindet. Durch starkes und anhaltendes Glühen kann diese Verbindung unter Verflüchtigung von Chlorblei ganz in diejenige verwandelt werden, welche in der Natur als Buntbleierz sich vorfindet.

3) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{P}b_2 + \dot{H}$ erhält man, wenn eine kochende Lösung von salpetersaurem Bleioxyd durch reine Phosphorsäure niedergeschlagen wird. Es entsteht ein schöner, krystallinischer, glänzend weisser Niederschlag, welcher sehr leicht mit Wasser ausgewaschen werden kann. Diese Verbindung färbt sich nicht gelb, wenn sie erhitzt wird, verliert aber dabei ihr Wasser und wird in pyrophosphorsaures Bleioxyd verwandelt. Vor dem Löthrohre schmilzt sie leicht zu einer Perle, welche jedoch beim Erkalten nicht krystallisirt und auch nicht die bekannte Feuererscheinung zeigt.

4) $\ddot{\dot{P}}\,\dot{P}b_3$ erhält man nach den von Berzelius und Mitscherlich dafür angegebenen Methoden, nämlich durch Digestion des zuletzt angeführten Salzes mit Ammoniak und durch unvollständige Fällung des essigsauren Bleioxyds mittelst phosphorsauren Natrons. Es fällt ein weisser amorpher Niederschlag zu Boden,

der den beiden zuerst erwähnten Verbindungen ganz ähnlich ist. Er enthält jedoch kein Chlorblei. Beim Erhitzen verhält er sich ganz wie die Verbindung von der Formel $2\ddot{\dot{P}}\dot{P}b_3 + ClPb$, mit dem Unterschiede, dass er dabei natürlich kein Chlorblei ausgiebt.

Schlägt man eine Lösung des salpetersauren Bleioxyds mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron nieder, so fällt ein Gemenge von den beiden zuletzt erwähnten Salzen zu Boden. Fällt man dagegen eine Lösung des Chlorbleies mit saurem phosphorsaurem Natron, so fällt ein Gemenge der unter 2) und 3) erwähnten Salze nieder.

Endlich giebt Hr. Heintz eine sehr bequeme Methode zur Scheidung der Magnesia von den Alkalien an, die er auch bei seinen Aschenanalysen anwendet. Darnach fällt man die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak und freies Ammoniak. Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wird eingedampft, um das freie Ammoniak möglichst zu verjagen, und die noch heisse Flüssigkeit, die etwas Chlor enthalten muss, mit salpetersaurem oder mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Man setzt sogleich eine Mengung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak hinzu und filtrirt die Flüssigkeit ab, in welcher nun weder Blei noch Phosphorsäure in solcher Menge enthalten ist, dass dadurch irgend ein merklicher Fehler entstehen könnte. Die Alkalien können nun nach bekannten Methoden bestimmt werden. Bei Gegenwart von Lithion ist diese Methode natürlich nicht anwendbar.

XX.

Ueber die Zusammensetzung des Ytterotantals von Ytterby in Schweden und über die Natur der in demselben enthaltenen metallischen Säure.

Von

H. Rose.

(Aus d. Berichten d. Berl. Academie.)

Bei den früheren Untersuchungen über die Natur der metallischen Säuren, welche man früher für Tantalsäure hielt, hatte der Verf. dieselbe in *keinem andern* Minerale angetroffen als in den

Tantaliten von Finnland. Der Columbit von Bodenmais in Baiern, von Nordamerika und vom Ilmengebirge, so wie der Samarskit (Uranotantal) von demselben Fundorte, enthalten entweder Mengungen von Niob- und Pelopsäure, oder Niobsäure allein, immer mit mehr oder weniger Wolframsäure verunreinigt, aber keine Tantalsäure.

Dieselbe Säure indessen, welche sich in den finnischen Tantaliten findet, ist auch in dem Ytterotantal von Ytterby in Schweden enthalten. Hinsichtlich des Verhaltens gegen Reagentien und vor dem Löthrohre, so wie auch hinsichtlich des specifischen Gewichts, verhält sich die metallische Säure vollkommen so, wie die aus den Tantaliten von Finnland. Eben so hat das aus der Säure dargestellte Chlorid ganz dieselben Eigenschaften wie das Tantalchlorid.

Hr. Hauptmann v. Peretz hat den Ytterotantal von Ytterby analysirt und bei der Analyse wesentlich dieselben Resultate erhalten wie Berzelius vor länger als 30 Jahren.

Literatur.

Hülfstabellen für den praktischen Cursus in der qualitativen chemischen Analyse. Von Rudolf Büttner, Apotheker etc. Breslau 1847, F. Hirt's Verlag.

Lehrbuch der Chemie, von J. J. Berzelius. Fünfte Auflage. Bd. V, Lief. II. Dresden u. Leipzig, Arnoldische Buchhandlung.

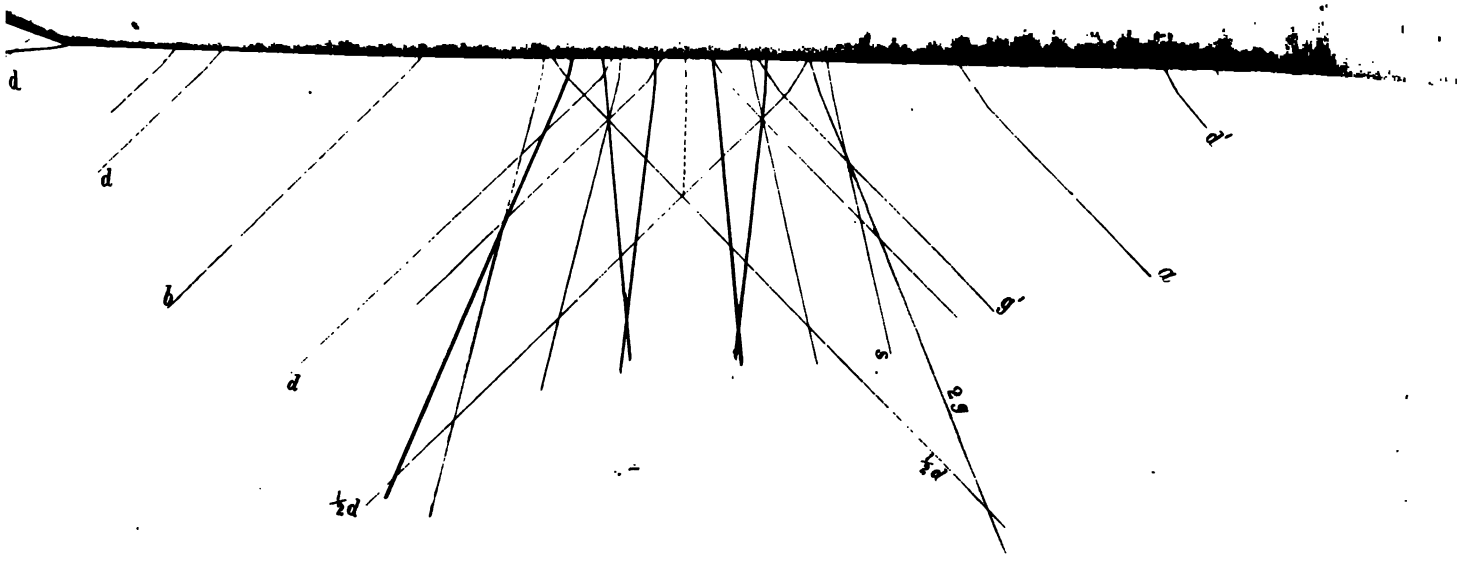
Die Gährungschemie, wissenschaftlich begründet und in ihrer Anwendung auf die Weinbereitung, Bierbrauerei, Branntweinbrennerei, Hefenerzeugung und Essigfabrication praktisch dargestellt von Carl J. N. Balling, ord. Prof. d. a. u. angewandt. techn. Chemie etc. Vierter oder Supplement-Band.

Auch unter dem Titel:

Bericht über die Fortschritte der zymotechnischen Wissenschaften und Gewerbe; als Supplement der Gährungschemie etc. Von Carl J. N. Balling. Prag 1847, Verlag der J. G. Calve'schen Buchhandlung.

Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Unterricht u. Selbststudium. Von Dr. F. Knapp. Zweiten Bandes erste und zweite Lieferung. Braunschweig 1847, bei Fr. Vieweg u. Sohn.

Recherches sur la composition élémentaire des differents bois, et sur le rendement annuel d'un hectare de forêts. Par M. Eugène Chevandier. (Prémier Mémoire, lu à l'Académie des sciences le 22. Janv. 1844.) Paris, imprimerie de Bachelier.



Journ. f. prakt. Chem. Bd. 42 Heft 2

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

XXI.

Untersuchungen über den Process der englischen Roheisenbereitung *).

Von

R. Bunsen und **L. Playfair.**

Die nachstehende Abhandlung umfasst das Ergebniss einer Experimentaluntersuchung, welche wir im Auftrage der *British Association for the Advancement of Science* ausgeführt haben, um die Theorie der Eisenhohöfen mit Steinkohlenfeuerung, im Gegensatze zu den mit Holzkohlen betriebenen Oefen, festzustellen. Wir sind dabei in ähnlicher Weise, wie es Einer von uns zuerst bei den Holzkohlenhohöfen versucht hat, von der Zusammensetzung der gasförmigen Ofenproducte ausgegangen, deren Untersuchung daher den ersten Theil unserer Arbeit ausmachen wird.

I. Fundamentaluntersuchungen.

Um die Zusammensetzung brennbarer Gasgemenge zu ermitteln, bieten sich zwei Methoden dar. Die eine, welche unter dem Namen der eudiometrischen bekannt ist, stützt sich auf eine genaue Volumenbestimmung des zu untersuchenden Gases und der durch Verbrennung mit Sauerstoff daraus erhaltenen Producte. Nach der andern dagegen werden die bei der Verbrennung eines Gasvolumens erzeugten Verbindungen in fester oder flüssiger Form aufgesammelt und unmittelbar dem Gewichte nach bestimmt. Es giebt Fälle, wo die letztere Methode erhebliche Vorzüge vor der eudiometrischen darbietet; allein bei der Untersuchung complicirter Gasgemenge, wie sie die in den Schachtöfen aufsteigende Luftsäule darbietet, haben wir es für nothwendig gehalten, auf die Gewichtsbestimmung zu verzichten, da sie für diesen Fall mit

*) Aus dem *Report of the British Association for the Advancement of Science for 1845.*

einer Fehlerquelle behaftet ist, die sich weder vermeiden, noch einer Correction unterwerfen lässt. Wir werden später bei der Betrachtung über die Natur der in den Schachtöfen vorkommenden brennbaren Gase ausführlicher auf diesen Fehler zurückkommen.

Kritische Bemerkungen über die bei der Analyse der Hohofengase in Anwendung gebrachten Methoden.

Die Zusammensetzung der Gichtgase, welche die Basis aller Hohofentheorien bildet, lässt sich mit Genauigkeit nur aus den Verhältnissen ableiten, in denen diese Gase zu ihren Verbrennungsproducten und zu der für ihre Oxydation erforderlichen Sauerstoffmenge stehen. Diese Verhältnisse können sowohl dem Gewichte als dem Volumen nach bestimmt werden.

Wo es sich um die Analyse eines Gasgemenges handelt, dessen Zusammensetzung aus den Verbrennungsproducten allein, ohne Rücksicht auf die Menge des zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffs, berechnet werden kann, wo also ein solches Gemenge nur zwei brennbare Bestandtheile enthält, wird gewiss Niemand über die Wahl der zu befolgenden analytischen Methode in Zweifel sein. Die Verbrennung solcher Gase durch glühendes Kupferoxyd giebt die Verbrennungsproducte in einer Form, wie sie sich ganz besonders zu einer scharfen und bequemen Gewichtsbestimmung eignet. Wo sich indessen diesen Gemengtheilen ein dritter hinzugesellt, der, wie es bei den von uns untersuchten Gasgemengen der Fall war, die zur Verbrennung nöthige Sauerstoffmenge als gegebenes Element für die Berechnung fordert, da wird diese Gewichtsbestimmung eben so ungenau als weitläufig. Man sieht sich dabei genöthigt, den oft nur wenige Centigramme betragenden, durch die Reduction des Kupferoxydes bedingten Gewichtsverlust eines schweren Verbrennungsrohrs durch Wägung desselben vor und nach dem Glühen zu bestimmen, und ist dabei allen den Fehlerquellen ausgesetzt, welche der verschiedene hygroskopische Zustand, so wie die durch ein längeres Glühen bedingte Gewichtsveränderung einer so bedeutenden Glasmasse nothwendiger Weise mit sich bringen muss. Eine andere, nicht minder erhebliche Fehlerquelle liegt in der Nothwendigkeit, das ganze zur Verbrennung der Gase und zur Condensation der dabei gebildeten Verbrennungsproducte dienende System vor dem Beginn des Versuchs

mit Stickstoff anzufüllen. Die geringste Menge Sauerstoff, welche in dem Gase zurückbleibt, oder von dem porösen Kupferoxyd oder dem Condensationsapparate zurückgehalten wird, oder durch Diffusion in das Gas gelangt, bringt natürlich die grösste Unsicherheit in derartige Bestimmungen. Jeder dadurch bedingte Fehler muss aber den Werth der erhaltenen Resultate um so mehr gefährden, als sich seine Folgen nicht auf einen Bestandtheil allein erstrecken, sondern nicht minder auch auf den gefundenen Werth aller übrigen zurückwirken.

Wir glauben den Werth der unserer Arbeit zum Grunde liegenden Methode im Vergleich zu der von uns verworfenen nicht besser hervorheben zu können, als indem wir unserem Bericht einige kritische Betrachtungen über die Resultate anschliessen, welche von verschiedenen Beobachtern bei der Untersuchung der Gase erhalten worden, die in mit Holzkohlen betriebenen Hohöfen sich bildeten. Wir werden dabei am leichtesten Gelegenheit finden, auf die Irrthümer hinzuweisen, deren Quelle wir oben bezeichnet haben.

Es ist einleuchtend, dass die Zusammensetzung der den Eisenhohofen durchströmenden Gassäule nicht unter allen Verhältnissen dieselbe sein kann. Die Natur des Brennmaterials, des Erzes, des Zuschlags, die Menge des eingeblasenen Windes und die Dimensionen des Ofens selbst üben dabei einen nach den Umständen wechselnden Einfluss aus, der das Gesetz, nach welchem die chemischen Processe im Ofenschacht thätig sind, auf mannigfache Weise modificiren muss. Erwägen wir, dass die wechselnden Einflüsse, welche diese Veränderungen des aufsteigenden Gasstromes bedingen, im analog gelegenen Querdurchschnitt des Ofenschachtes ein Maximum erreichen, so werden wir dessenungeachtet nun noch erwarten dürfen, durch eine sorgfältige Vergleichung der Zusammensetzung des Gasstromes aus verschiedenen Hohöfen einen sichern Schluss auf das allgemeine Gesetz der grossartigen, bei der Eisengewinnung in Betracht kommenden Processe abzuleiten. Einer von uns hat diess Problem zuerst in einer Arbeit über die Zusammensetzung der Gase des Hohofens zu Veckerhagen zu lösen gesucht, ohne dass er es schon damals wagte, die bei dieser Gelegenheit beobachteten Verhältnisse als den Ausdruck einer allgemeinen Theorie aufzustellen. Diese erste Arbeit ist später nach derselben Methode mit überein-

stimmenden Resultaten von Dr. Scheerer und Berzelius in Norwegen wiederholt worden, die sich durch ihre gründliche Untersuchung ein bleibendes Verdienst auf diesem neuen Felde der metallurgischen Forschung erworben, da sich aus der Uebereinstimmung ihrer Versuche mit den in Deutschland angestellten die Allgemeinheit des Gesetzes ergiebt, nach welchem die festen und gasförmigen Producte der mit Holzkohlen betriebenen Hohöfen zu einander in Wechselwirkung treten.

Eine Vergleichung der zu Veckerhagen, so wie der vom Bärumer Ofen erhaltenen Resultate wird diese Bemerkung rechtfertigen.

Gase im Ofen von Veckerhagen*), dem Volumen nach.

Höhe über der Form:	$17\frac{3}{4}'$	$16\frac{1}{4}$	$14\frac{3}{4}$	$13\frac{1}{4}$	$11\frac{3}{4}$	$8\frac{3}{4}$	$5\frac{3}{4}$
N	62,34	62,25	66,29	62,47	63,89	61,45	64,58
C	8,77	11,14	3,32	3,44	3,60	7,57	5,97
Ċ	24,20	22,24	25,77	30,08	29,27	26,99	26,51
H_4C	3,36	3,10	4,04	2,24	1,07	3,84	1,88
H	1,33	1,27	0,58	1,77	2,17	0,15	1,06.

Gase im Ofen von Bärum, dem Volumen nach.

Höhe über der Form:	$23'$	$20\frac{1}{2}$	18	$15\frac{1}{2}$	13	10
N	64,43	62,65	63,20	64,28	66,12	64,97
C	22,20	18,21	12,45	4,27	8,50	5,69
Ċ	8,04	15,33	18,57	29,17	20,28	26,38
H_4C	3,87	1,28	1,27	1,23	1,18	0,00
H	1,46	2,53	4,51	1,05	3,92	2,96.

*) Wir haben, wie schon in unserem Berichte bemerkt, uns genöthigt gesehen, die Analysen aus den in Poggendorff's Annalen ausführlich mitgetheilten Versuchen neu zu berechnen, da die aus denselben dort abgeleiteten Zahlen fast durchgehends mit Rechnungsfehlern behaftet sind. Auf die Tension des Wasserdampfes in den durch Verbrennung mit Sauerstoff erhaltenen Gasvolumen ist dabei besonders Rücksicht genommen. Die übrigen Volumina waren durch die zur Absorption der C benutzten Kalihydratkugeln so vollkommen entwässert, dass Chlorcalcium keine Veränderung weiter darin bewirkte. Die durch die Bildung der phosphorigsauren Dämpfe bewirkte Raumvergrösserung des N haben wir, der gewöhnlichen Annahme entsprechend, durchschnittlich zu $\frac{1}{20}$ beobachtet. Diese Correction ist in der Angabe der Versuche bereits enthalten. Die übrigen, in der erwähnten Abhandlung mitgetheilten Zahlen bedürfen ebenfalls einer neuen Berechnung nach den in Dulong's Nachlasse gefundenen Zahlen über die Verbrennungswärme.

Schliesst man den vorletzten der Veckerhagener Versuche aus, bei welchem der bedeutende Grubengasgehalt auf eine bei kleineren Hohöfen so häufig eintretende Störung des Ganges mit Sicherheit hinweist, so zeigt schon ein flüchtiger Blick auf die mitgetheilten Analysen, dass das allgemeine Gesetz, nach welchem die Bestandtheile der aufsteigenden Gassäule sich verändern, für den Ofen von Bärum und Veckerhagen dasselbe ist. Bei beiden nimmt die Kohlensäure von der Gicht aus ab, bis sie ein Minimum erreicht, um sich dann abermals zu vermehren, ohne in den bisher untersuchten Teufen bis zu dem ursprünglichen Belang wieder anzuwachsen. Bei beiden erreicht das Kohlenoxydgas inmitten des Schachtes ein Maximum und nimmt von diesem Puncte aus nach oben in einem grössern Verhältnisse ab als nach unten; bei beiden zeigt sich ein gleichbleibender und übereinstimmender Gehalt an Grubengas in den oberen Teufen, der in den unteren auf einen gleichbleibenden geringeren Gehalt herabsinkt; bei beiden endlich zeigt der Wasserstoff in den verschiedenen Teufen eine vielleicht durch Localeinflüsse bedingte Unregelmässigkeit.

Dass diese Erscheinungen in innen gleichgelegenen Räumen der untersuchten Oefen vor sich gingen, wird wohl Niemand erwarten. Auch dürfte es gewiss nicht schwierig sein, den Einfluss der Ofendimensionen, der Materialien und der Windpressung auf die veränderliche Lage dieser Maxima und Minima zu ermitteln, wenn uns durch fortgesetzte Arbeiten auf diesem Felde ein reicheres Material zu Gebote steht. Wir halten es selbst schon jetzt für möglich, die verschiedene Lage dieser Puncte in den untersuchten Oefen aus den bei dem Betrieb derselben in Betracht kommenden Nebenumständen abzuleiten. Allein wir glauben diese Erörterungen, welche mehr der Praxis als der Theorie angehören, füglich hier übergehen zu können.

Bei der grossen Uebereinstimmung in den Resultaten der unabhängig von einander in Deutschland und Norwegen ausgeführten Arbeiten muss es um so mehr befremden, dass eine ähnliche, mit vielem Fleiss von Ebelmen am Hohofen von Clerval und Audincourt angestellte Untersuchung auf Ergebnisse geführt hat, welche wesentlich von den unsrigen abweichen. Er fand die Zusammensetzung der Gase des Ofens von Clerva in den verschiedenen Höhen über der Form, wie folgt:

Gase aus dem Ofen von Clerval.

Höhe über der Form:	$25\frac{1}{2}'$	$22\frac{1}{2}$	$17\frac{1}{2}$	$13\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	8
N	57,79	57,80	58,15	59,14	60,54	63,07
$\dot{C}$	12,88	13,96	13,76	8,86	2,23	0,00
$\dot{C}$	23,51	22,24	22,65	28,18	33,64	35,01
H_4C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H	5,82	6,00	5,44	3,82	3,59	1,92
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die in Vergleich mit den unsrigen sehr bedeutende Verschiedenheit dieser Analysen, in welchen das Grubengas gänzlich fehlt und der Wasserstoffgehalt bis auf 6 p. C. steigt, ist nicht zu verkennen. Das mit der Theorie sehr wohl übereinstimmende Verhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff in denselben, noch mehr aber die grosse Regelmässigkeit in der Ab- und Zunahme der einzelnen Bestandtheile scheint in der That jede zweifelnde Kritik über den Werth dieser Analysen unmöglich machen zu wollen. Auch ist Herr Ebelmen so sehr von ihrer exclusiven Richtigkeit überzeugt gewesen, dass er es nicht für nöthig gehalten hat, der weitläufigen Arbeiten, welche vor ihm über denselben Gegenstand in Deutschland ausgeführt worden sind, zu erwähnen, geschweige denn die Verschiedenheiten zwischen den seinigen und diesen früheren zum Gegenstand einer Erörterung zu machen.

Die Analysen Ebelmen's unterscheiden sich zunächst von den unsrigen durch die Abwesenheit eines Gehaltes an Grubengas. Man würde sich sehr irren, wenn man, wie es wiederholt geschehen ist, diese Verschiedenheit für eine unerhebliche halten wollte.

Die Frage, ob Grubengas als ein wesentlicher Bestandtheil der Gichtgase betrachtet werden muss und ob die Abwesenheit desselben in den von Ebelmen mitgetheilten Analysen auf einem Irrthum beruht, gewinnt vielmehr ein besonderes Interesse.

Jedermann weiss, dass die gewöhnliche Holzkohle, weit entfernt aus reinem Kohlenstoff zu bestehen, gegen 20 p. C. fremder Bestandtheile enthält, welche bei dem Glühen in Gestalt von Gasen und Flüssigkeiten entweichen. Wenn Grubengas, wie man bisher angenommen hat, einen wesentlichen Gemengtheil dieser gasförmigen Destillationsproducte der Holzkohle ausmacht, so ist es einleuchtend, dass dieser Bestandtheil auch unter den Gichtgasen *nicht fehlen* kann. Wir haben es daher, um über diesen

Umstand völlige Gewissheit zu erlangen, nicht für überflüssig gehalten, einige dieser bereits allgemein angenommenen Thatsachen noch weiter durch einige Versuche ausser allen Zweifel zu setzen.

Die zu prüfenden Kohlen wurden dabei in einem engen langen Glasröhrchen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt, die flüssigen Producte in einem vorgelegten Trockenrohr und die Gase über Quecksilber aufgefangen. Um die letzteren von einem möglichen Gehalt an Elayl oder Methyloxyd zu befreien, wurden dieselben durch ein langes Rohr, das mit rauchender Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthielt und hinter dem sich noch ein mit $\dot{H}$ benetztes Rohr befand, geleitet. Die Analyse geschah in einem genau calibrirten Eudiometer nach der Methode, welche früher angegeben, und unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln, welche bei diesen Versuchen unerlässlich sind.

I. Eine durch Meilerverkohlung mehr als gewöhnlich gebrannte Buchenholzkohle lieferte ein Gas, das dem Volumen nach bestand aus:

Kohlensäure	23,65
Grubengas	11,00
Kohlenoxyd	15,96
Wasserstoff	49,39
	100,00.

II. Tannenholzkohle von normaler Beschaffenheit und vorzüglicher Güte gab:

Kohlensäure	15,96
Grubengas	20,32
Kohlenoxyd	13,62
Wasserstoff	50,10
	100,00.

III. 0,650 Grm. einer andern Eichenkohle von ähnlicher Beschaffenheit hinterliessen 0,47 Kohle und 70 Cb. C. Gas bei 0° und 0,76 Millim. Barometerstand, bestehend aus:

Kohlensäure	19,58
Grubengas	20,75
Kohlenoxyd	20,57
Wasserstoff	39,10
	100,00.

IV. 0,733 Grm. einer unvollkommen gebrannten schwarzbraunen zerreiblichen Buchenkohle gaben geglüht 0,443 Kohle und 250 Cb. C. Gas bei 0° und 76 Mm., welches bestand aus:

$\dot{C}$	35,36
$C H_4$	20,78
$\dot{C}$	14,41
H	29,45.

Nehmen wir selbst den allerungünstigsten Fall an, dass in dem Ofen von Clerval, bei welchem Ebelmen seine Versuche anstellte, nur Kohlen von der ausgesuchtesten Qualität verbrannt wurden, was doch gewiss nicht der Fall gewesen sein wird, so müssten daselbst, der letzten Analyse und dem dortigen Kohlenverbrauch zufolge, nicht weniger als 13,537 Liter Grubengas stündlich aus der Gicht entwichen sein, von denen sich keine Spur in Ebelmen's Analysen wiederfindet.

Diese Versuche beweisen daher unwiderleglich, dass Grubengas wirklich einen Bestandtheil der Gichtgase ausmacht.

Die Abwesenheit dieses Bestandtheils in Ebelmen's Analysen würde erklärlich sein, wenn man annehmen dürfte, dass dieselben mit einem Gase angestellt seien, das in unmittelbarer Nähe des Kernschachts gesammelt war. Allein der Vorwurf, die Theorie der Wechselwirkung zwischen den festen und gasförmigen Ofenproducten aus einem Gasgemenge abgeleitet zu haben, das diese Wechselwirkung nur theilweise erlitten hat, kann Hrn. Ebelmen schon aus dem Grunde nicht treffen, weil der von ihm angegebene, bis zu 7 p. C. sich belaufende Wasserstoffgehalt unter einer solchen Voraussetzung völlig unerklärlich sein würde.

Die Fehlerquelle in seinen Versuchen muss daher eine andere sein.

Sie liegt in der Unvollkommenheit der von ihm gewählten Methode. Er bestimmte die Natur und das relative Verhältniss der im Gichtgase enthaltenen brennbaren Bestandtheile nicht, wie Einer von uns es vor ihm gethan, dem Volumen nach, sondern indem er dieselben über glühendes Kupferoxyd leitete, die dabei gebildeten Verbrennungsproducte auf gewöhnliche Weise auffing und aus dem Gewichtsverluste des Verbrennungsrohrs auf die Menge des Grubengases schloss. Den Grad der Genauigkeit dieser von ihm gewählten Methode zu ermessen, wird es am zweckmässigsten sein, sich an ein bestimmtes Beispiel zu halten. Wählen wir dazu die erste Analyse der Gase von Clerval. 1500 Cb.C., also ein Volumen, wie es zu den Versuchen benutzt zu werden pflegte, enthalten 87,3 Cb.C. Wasserstoff und 352,65 Cb.C. Kohlenoxydgas. Um diese zu verbrennen, erleidet das Verbrennungsrohr einen Gewichtsverlust von 0,316 Grm. Nimmt man nun an, dass der ganze Wasserstoff mit einer entsprechenden *Menge Kohle aus* dem Kohlenoxydgas in dem Gemenge als Gru-

bengas enthalten gewesen sei, so würden jene 1500 Cb. C. 43,65 Cb.C. Grubengas und 309,0 Kohlenoxydgas enthalten haben. Unter dieser Voraussetzung hätte das Verbrennungsrohr, statt um 0,315 Grm., um 0,3473 Grm. abnehmen müssen. Man sieht daher, dass die Frage, ob das Gasgemenge 5,82 p. C. Wasserstoff oder statt dessen 3,09 p. C. Grubengas enthielt, von einer 0,0323 Grm. betragenden Gewichtsdifferenz abhängig gemacht ist. Nimmt man das Gewicht des Verbrennungsrohrs sammt seinem Inhalte zu 80 Grm. an, so wird ein Fehler von $\frac{4}{10000}$ in der Wägung des Verbrennungsrohres zur Folge haben, dass die Zusammensetzung des Gases, statt der gefundenen:

Stickstoff	57,79
Kohlensäure	12,88
Kohlenoxyd	23,51
Grubengas	0,00
Wasserstoff	5,82
	100,00,

die nachstehende Gestalt annimmt:

Stickstoff	61,36
Kohlensäure	13,68
Kohlenoxyd	21,87
Grubengas	3,09
Wasserstoff	0,00
	100,00.

Eine Unsicherheit von solchem Belang ist bei einer *mit Umsicht* ausgeführten eudiometrischen Analyse nicht zu befürchten. Sie würde einen Fehler bei der Messung des Gasvolumens voraussetzen, der dabei nicht vorkommen kann. Erwägt man dagegen die Umstände, welche bei Ebelmen's Versuchen verringernd auf den Gewichtsverlust des Verbrennungsrohrs und daher auch vermindernd auf den gefundenen Grubengasgehalt und vermehrend auf den Wasserstoff einwirken mussten, so wird man das fehlerhafte Resultat seiner Analyse noch mehr als eine nothwendige Folge der von ihm befolgten unsichern Methode betrachten müssen. Die geringste Menge Sauerstoff, welche in dem vor und nach dem Versuche mit Stickstoff angefüllten Apparate zurückblieb, die Gase, welche das poröse, bei der Reduction erhaltene metallische Kupfer einsaugt, die Kohle, welche vom reducirten Kupfer zurückgehalten wird, die geringste Menge fremder Substanzen, welche bei dem Glühen des Verbrennungsrohrs an demselben haften blieben, alles diess muss nothwendig *dazu beitragen, die ohnehin* schon über die Fehlergrenze

einer genauen Wägung fast hinausreichende Differenz von $\frac{4}{10000}$ zu verringern und dadurch das von dem unsrigen abweichende Resultat herbeizuführen, welches Ebelmen erhielt.

Auf der andern Seite lässt es sich zwar ebenfalls nicht verkennen, dass der Grad von Genauigkeit der eudiometrischen Analysen, wie sie gewöhnlich ausgeführt zu werden pflegen, wenig geeignet erscheint, dieser Methode eine allgemeinere Geltung zu verschaffen. Allein dieser Mangel an Genauigkeit beruht weniger auf einer Unvollkommenheit der Methode, als auf der Vernachlässigung mannigfaltiger Hülfsmittel und Vorsichtsmaassregeln, welche bei ihrer Anwendung in Betracht zu ziehen sind, um ein sicheres Resultat zu erhalten. Wir haben es daher für erforderlich gehalten, mit besonderer Sorgfalt die Bedingungen festzustellen, unter welchen diese Methode einen dem Zwecke unserer Arbeit entsprechenden Grad von Genauigkeit darbietet.

Eine genauere Beschreibung des bei unsern Versuchen eingeschlagenen Weges dürfte daher an dieser Stelle um so weniger überflüssig erscheinen, als dieselbe einen Anhaltepunct zur Beurtheilung der Genauigkeit an die Hand giebt, welche wir bei den unsern Schlüssen zum Grunde liegenden Versuchen zu erreichen bemüht gewesen sind.

Die Verbrennung und Volumenbestimmung der zu untersuchenden Gase geschieht am bequemsten und mit hinlänglicher Genauigkeit in möglichst gleich weiten, 400 bis 500 Millim. langen Glasröhren von ungefähr 16 Millim. innerem und 20 bis 21 Millim. äusserem Durchmesser, die an ihrem äussersten zugeschmolzenen Ende zwei pferdehaardicke Platindrähte zum Durchschlagen des elektrischen Funkens eingeschmolzen enthalten. Um diese Röhren mit einer Millimetertheilung zu versehen, überzieht man sie mit gewöhnlichem Aetzgrund oder einer etwas terpentinhaltigen feinen Wachsschicht, welche sich sehr gleichmässig mit einem kleinen Pinsel auf die erwärmte Glasoberfläche auftragen lässt. Eine vermittelst der Theilmaschine in diese gravirte Theilung wird am schärfsten sichtbar, wenn man sich nicht, wie es bei dem Aetzen gläserner Thermometerscalen gewöhnlich zu geschehen pflegt, der flüssigen, sondern der gasförmigen Fluorwasserstoffsäure bedient, die, in einem bleiernen Kasten aus *einem etwas erwärmten* dickflüssigen Brei von Fluorcalcium und

concentrirter Schwefelsäure entwickelt, die nöthige Aetzung in 10 bis 15 Minuten bewirkt.

Der Rauminhalt der Röhre, gemessen an der willkührlich aufgetragenen Millimetertheilung, lässt sich durch eine Calibrirung leicht ermitteln. Man stellt zu diesem Zwecke die Röhre mit dem verschlossenen Ende nach unten gekehrt genau lothrecht auf und füllt nach einander ein gleiches, genau gemessenes Volumen Quecksilber in dieselbe ein. Die verschiedenen Längen, welche diess gleiche Quecksilbervolumen an der Theilung einnimmt, entsprechen gleichen Rauminhalten der Röhre. Nimmt das angewandte Quecksilber in den aufeinander folgenden Theilen der Röhre *ab, bc, cd, de* etc. die an der Theilung gemessenen Längen L, L', L'', L''' ein und betrachtet man die kurzen Röhrentheile *ab*, *bc* etc. als calibrisch, so erhält man den respectiven Werth der einzelnen, zwischen *ab, bc, cd* etc. liegenden Theilstriche in Beziehung auf das ihnen entsprechende Volumen der Röhre, ausgedrückt durch die der Länge L entsprechende Einheit, wenn man L', L'', L''' etc. durch L dividirt. Durch Addition dieser Grössen ergiebt sich daher ein der ursprünglichen willkührlichen Theilung entsprechendes vergleichbares Maass für den Rauminhalt der Röhre. Man erhält auf diese Weise eine Correctionstabelle, welche das jedem Theilstrich des Instruments entsprechende innere Volumen ergiebt. Um bei der Ablesung an der Oberfläche des Quecksilbermeniscus die Parallaxe zu vermeiden, befindet sich an der, der Theilung gegenüberliegenden Wandung der Röhre ein kleiner verschiebbarer Spiegel. Erscheint das Bild der Pupille durch die Röhre hindurch von dem dem Quecksilbermeniscus entsprechenden Theilstrich halbirt, so darf man die Ablesung als genau betrachten. (Taf. III, Fig. 1.) Besser noch ist es, die Ablesung vermittelst eines weit abstehenden Kathetometerfernrohrs zu vollführen. Liest man die zu messenden Gasvolumina, wie es stets geschehen muss, an dem höchsten Puncte des Quecksilbermeniscus ab, so muss dem aus der Correctionstabelle gefundenen Werthe noch eine kleine constante Grösse hinzuaddirt werden, die man den Fehler des Meniscus nennen kann und deren Bedeutung aus folgender Betrachtung ersichtlich sein wird: Geschieht bei dem Calibriren der Röhre die Ablesung des Quecksilbervolumens an dem Theilstrich *a* (Fig. 2), so misst man nicht den Rauminhalt *a a' b*, sondern *nur das Volumen c g c' b.* Liest man später bei dem Gebrauche

des Instruments ein Gasvolumen an demselben Theilstrich *a* ab, während nämlich der Meniscus nun die Stellung *d g d'* einnimmt, so entspricht diese Ablesung dem bei der Calibrirung bestimmten Volumen *c g c' b*. Die Grösse *d c g c' d'* ist daher bei der Ablesung nicht mit gemessen und muss dem zu gering gefundenen Volumen hinzuaddirt werden. Diese Grösse lässt sich aber leicht ein für allemal durch einen Versuch bestimmen. Bringt man etwas verdünnte Sublimatlösung auf den Meniscus *c g c'*, so verschwindet derselbe augenblicklich dadurch, dass sich an der Oberfläche des Quecksilbers eine dünne, dem Glase adhärirende Chlorürschicht bildet, wodurch das Quecksilber nun die horizontale Oberfläche *f f'* annimmt. Die Grösse *c a c' a'* ist aber offenbar dem leicht an der Theilung zu messenden Volumen *a f f' a'* gleich. Verdoppelt man diess ein für allemal bestimmte Volumen, so erhält man den Raum *c d d' c'*, um welchen die beobachteten Gasvolumina zu klein gemessen sind und welcher daher jeder Ablesung hinzuzuaddiren ist.

Eine Quelle der Ungenauigkeit kann ferner aus dem Umstande entspringen, dass bei dem Anfüllen der Röhre mit Quecksilber an den Wandungen derselben Luftblasen adhäriren, welche später bei dem Einlassen der zu untersuchenden Gase mit fortgeführt werden und diese verunreinigen. Sind diese Luftblasen dem Auge sichtbar, so lassen sie sich leicht vermittelst eines eingesenkten Drahtes entfernen. Allein die Röhrenwandung bleibt dann immer noch mit einer Schicht mikroskopischer Luftbläschen bedeckt, welche auf diesem Wege nicht fortgeschafft werden können. Um diesem die Genauigkeit der Versuche gefährdenden Uebelstande abzuhelfen, ist es nöthig, die innere Wandung der Röhre mit weichem ungeleimtem Papiere auf das Sorgfältigste vor jedem Versuch zu reinigen und das Quecksilber durch einen Trichter einzugiessen, dessen Stiel in ein langes Glasrohr mit enger Oeffnung mündet, das bis auf den Boden der Messröhre reicht.

Das durch diesen gefüllt erhaltenen Trichter von unten zufliessende Quecksilber legt sich dann mit völlig spiegelblanker Oberfläche an die Glaswandung an, wodurch die Adhäsion der Luft zwischen dieser und dem Quecksilber vermieden wird.

Besondere Sorgfalt muss man ferner darauf verwenden, dass *keine Papierfäserchen* an den Eudiometerwänden hängen bleiben,

welche bei der Entzündung mit verbrennen können, und dass bei der Verbrennung der Gase im Messgefäss keine Luft ein- oder austritt. Man erreicht diesen Zweck am leichtesten dadurch, dass man das offene Ende des Instruments während der Explosion auf eine dicke, vollkommen ebene und glatte, unter dem Quecksilber der pneumatischen Wanne befindliche Kautschukplatte presst. Um die an dieser Platte adhärirende Luft zu entfernen, welche leicht bei einer im Eudiometer eintretenden Luftverdünnung emporsteigen kann, reicht es hin, das Kautschuk mit Quecksilberchloridlösung zu bestreichen und langsam in das Quecksilber einzusenken, wobei das sich zwischen dem Quecksilber und Kautschuk bildende Chlorür die Adhäsion beider Körper zu einander vermittelt. Die Ablesungen der Gasvolumina endlich können nur dann mit Genauigkeit ausgeführt werden, wenn man dieselben über dem Niveau der Wanne mit Hülfe des oben erwähnten, zur Vermeidung der Parallaxe dienenden Spiegels oder vermittelst eines Fernrohrs ausführt und den Stand der über das äussere Niveau sich erhebenden Quecksilbersäule im Eudiometer mit in Rechnung zieht. Man vermeidet dadurch zugleich den Fehler, welcher durch eine mögliche Erwärmung des Gases bei dem Handhaben während der Einstellung in das Niveau begangen werden kann, und ist im Stande, die Ablesung zu vollführen, ohne den Apparat, wenn seine Temperatur constant geworden ist, zu berühren.

Zur Bestimmung der im Eudiometer vorhandenen Gasvolumina müssen die zur Absorption dienenden Stoffe in einem möglichst kleinen Volumen und in einer Form angewandt werden, worin sie sich leicht aus den Röhren wieder entfernen lassen, damit das zu untersuchende Gas nicht durch eindringende Luft verunreinigt und die Ablesung durch an den Glaswänden adhärirende Substanzen unsicher wird. Man erreicht diesen Zweck dadurch, dass man die zur Absorption dienenden Stoffe in der Gestalt von Kugeln anwendet, die sich leicht mit Hülfe einer gewöhnlichen eisernen Kugelform an einen dünnen Platindraht giessen lassen.

Hat man zwei Kohlensäurebestimmungen, die eine vor der Verbrennung, die andere nachher vorzunehmen, so ist es am zweckmässigsten, die Gase nach der ersten Bestimmung in ein zweites *Eudiometer überzufüllen*, wobei es natürlich gleichgültig

ist, ob man das ganze Gas oder nur einen Theil desselben zur Analyse benutzt. Wendet man diese Vorsicht nicht an, so wird die zweite Kohlensäurebestimmung leicht dadurch unsicher, dass das an den Eudiometerwänden adhärirende Kali die durch Verbrennung gebildete Kohlensäure etwas verringert. Die an den eingeführten Absorptionskugeln adhärirende Luft ist so gering, dass der dadurch verursachte Fehler völlig vernachlässigt werden kann. Will man ihn indessen vermeiden, so reicht es hin, den an der Absorptionskugel befindlichen Draht zu amalgamiren, was durch Reiben desselben mit Kaliumamalgam, ohne dass seine Festigkeit dadurch merklich leidet, leicht bewirkt werden kann. Niemals aber darf man rostige Drähte anwenden und die Enden derselben während der Absorption über das äussere Quecksilberniveau der pneumatischen Wanne hervorragen lassen, weil sonst leicht eine Endosmose und Exosmose entstehen kann, welche unter Umständen bedeutend genug ist, um den Werth der ganzen Analyse zu gefährden.

Zur Bestimmung des ölbildenden Gases und der damit gemengten Kohlenwasserstoffe haben wir uns einer Methode bedient, welche zugleich den einfachsten Weg darbietet, den Gehalt dieser Bestandtheile im Leuchtgase auf eine sichere und einfache Weise zu bestimmen. Man bereitet sich eine kleine Kugel von derselben Masse, aus welcher die negativen Elemente der Zink-Kohlenkette bestehen, indem man eine gewöhnliche Kugelform, in deren Höhlung ein unten mehrfach eingebogener Platindraht steckt, mit einem fein pulverisirten Gemenge von 2 Theilen Coaks und einem Theil Steinkohle anfüllt und vor der Glasbläserlampe glüht. Die auf diese Art erhaltene Kugel wird in concentrirte Zuckerlösung getaucht, noch einmal sehr stark in der offnen Reductionsflamme der Lampe geglüht und dann, sorgfältig vor aller Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt. Diese Kohlenmasse von der Grösse einer sehr kleinen Pistolenkugel saugt über 0,5 Grm. Schwefelsäure in ihre Poren auf, ohne an der Oberfläche nass zu erscheinen, und kann in das Eudiometer gebracht und daraus wieder entfernt werden, ohne das Quecksilber und die Wände desselben merklich zu befeuchten. Sie wird mit einem Gemenge von ungefähr 1 Theil wasserfreier und 2 Theilen concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure inbibirt. Man kann es als einen Beweis betrachten, dass die in einer solchen Kugel vorhandene Schwefelsäure zur

Absorption des ölbildenden Gases hinreichte, wenn sie, aus dem natürlich vorher völlig ausgetrockneten Gasgemenge entfernt, an der Luft noch weisse Dämpfe ausstösst. Da die wasserfreie Schwefelsäure nie frei von schwefliger Säure erhalten werden kann, so ist es nicht zu vermeiden, dass diese in dem Gase abdunstet und zugleich mit den von der wasserfreien Schwefelsäure herrührenden Dämpfen das Volumen des Gases vermehrt. Um daher diese Dämpfe und die schweflige Säure, welche zugleich auch noch durch die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe entsteht, zu beseitigen, bringt man nach Beendigung des Versuchs eine trockene Kugel in das Eudiometer, welche aus einem mit Wasser angerührten Gemenge von Gips und braunem Bleisuperoxyd in der oben erwähnten Kugelform angefertigt ist. Während die schweflige Säure von dem Bleisuperoxyd absorbirt wird, bemächtigt sich die wasserfreie Schwefelsäure des Krystallwassers im Gips und verliert dadurch, indem sie in wasserhaltige Säure übergeht, ihre Tension. Noch besser lässt sich zu diesem Zwecke eine Kugel von höchst fein pulverisirtem, mit Wasser zu einem Brei angefeuchtetem Braunstein anwenden. In allen Fällen, wo der Sauerstoff nicht durch Verbrennen mit Wasserstoff, sondern durch Phosphor bestimmt wurde, haben wir nie versäumt, die phosphorigsauren Dämpfe durch Aetzkali vor der Messung zu entfernen. Dass bei unsern sämmtlichen Versuchen die Tension des Wasserdampfes in den feuchten Gasen stets berücksichtigt und überhaupt keine der bekannten, bei Gasmessungen unerlässlichen Correctionen versäumt worden ist, glauben wir nicht nöthig zu haben, besonders hervorzuheben.

Um ein Urtheil über den Grad der Genauigkeit zu erlangen, welcher sich bei diesen Analysen erreichen lässt, halten wir es nicht für überflüssig, hier eine Reihe von Luftanalysen mitzutheilen, welche mit drei verschieden grossen Eudiometern der beschriebenen Art zu verschiedenen Zeiten unter Beobachtung der üblichen Correctionen und erwähnten Vorsichtsmaassregeln erhalten worden sind. Wir haben diesen Analysen um so mehr hier einen Platz einräumen zu müssen geglaubt, weil sie auf das Entschiedenste beweisen, dass die Gegenwart des Stickstoffs bei der Verbrennung eines Ueberschusses von Wasserstoff mit Sauerstoff weder zur Bildung von Ammoniak, noch zur Erzeugung einer

Oxydationsstufe des Stickstoffes Veranlassung giebt*). Es schien uns unerlässlich, diese von einzelnen Beobachtern in Abrede gestellte Thatsache auf experimentellem Wege zu entscheiden, weil dieselbe als eine nothwendige Bedingung für den Werth der von uns befolgten Methode betrachtet werden muss.

Die zur Untersuchung benutzte Luft wurde in der Nähe des Marburger Laboratoriums unter freiem Himmel aufgefangen, sorgfältig von Kohlensäure befreit und die einzelnen Gasvolumina stets im Maximum der Feuchtigkeit gemessen.

I. Versuche mit einem Eudiometer von kleinen Dimensionen.

1. Versuch, am 14. Juni 1844.

	Vol.	Temp.	Niveaudiff.	Barometer.
Vol. der angewandten Luft	230,1	18,0° C.	0,2075 Mm.	0,7480 Mm.
Vol. nach Zulassung von H	307,1	17,8° „	0,1343 „	0,7480 „
Vol. nach der Verbrennung	211,8	18,0° „	0,2250 „	0,7480 „

2. Versuch, am 15. Juni.

	Vol.	Temp.	Niveaudiff.	Barometer.
Vol. der angewandten Luft	193,9	18° C.	0,2420 Mm.	0,7476 Mm.
Vol. nach Zulassung von H	346,4	18° „	0,0962 „	0,7476 „
Vol. nach der Verbrennung	280,2	18° „	0,1600 „	0,7476 „

3. Versuch, am 18. Juni.

	Vol.	Temp.	Niveaudiff.	Barometer.
Vol. der angewandten Luft	231,4	16,4° C.	0,1963 Mm.	0,7451 Mm.
Vol. nach Zulassung von H	322,9	16,2° „	0,1092 „	0,7433 „
Vol. nach der Verbrennung	230,8	16,4° „	0,1969 „	0,7410 „

II. Versuche mit einem etwas grösseren Eudiometer.

4. Versuch, mit derselben Luft wiederholt.

	Vol.	Temp.	Niveaudiff.	Barometer.
Vol. der angewandten Luft	214,4	17,3° C.	0,2305 Mm.	0,7467 Mm.
Vol. nach Zulassung von H	313,5	17,3° „	0,1367 „	0,7478 „
Vol. nach der Verbrennung	234,3	17,1° „	0,2224 „	0,7474 „

5. Versuch, am 30. Juni.

	Vol.	Temp.	Niveaudiff.	Barometer.
Vol. der angewandten Luft	146,1	17,1° C.	0,2149 Mm.	0,7460 Mm.
Vol. nach Zulassung von H	313,0	17,1° „	0,0593 „	0,7460 „
Vol. nach der Verbrennung	216,9	17,1° „	0,1506 „	0,7449 „

---

*) Bei einem Ueberschuss von Sauerstoff findet unter denselben Verhältnissen ebenfalls keine Salpetersäurebildung statt, wenn das explosive Gas mit einem hinlänglichen Volumen eines nicht brennbaren Gases verdünnt ist, was bei dem grossen Stickstoffgehalte der von uns untersuchten Gase stets der Fall war.

6. Versuch, am 1. Juli.

	Vol.	Temp.	Niveaudiff.	Barometer.
Vol. des angewandten H	155,6	16,8° C.	0,2069 Mm.	0,7447 Mm.
Vol. nach Zulassung von Luft	297,1	16,9° „	0,0750 „	0,7442 „
Vol. nach der Verbrennung	214,3	17,0° „	0,1528 „	0,7444 „

III. Versuche mit einem grossen, langen und weiten Eudiometer.

7. Versuch, am 1. Juli.

	Vol.	Temp.	Niveaudiff.	Barometer.
Vol. der angewandten Luft	663,2	16,0° C.	0,2301 Mm.	0,7453 Mm.
Vol. nach Zulassung von H	881,3	16,2° „	0,0237 „	0,7453 „
Vol. nach der Verbrennung	735,0	16,5° „	0,1658 „	0,7448 „

8. Versuch, am 10. Juli.

	Vol.	Temp.	Niveaudiff.	Barometer.
Vol. der angewandten Luft	676,8	16,4° C.	0,2160 Mm.	0,7444 Mm.
Vol. nach Zulassung von H	878,7	16,5° „	0,0225 „	0,7444 „
Vol. nach der Verbrennung	716,6	16,2° „	0,1667 „	0,7444 „

9. Versuch, am 12. Juli.

	Vol.	Temp.	Niveaudiff.	Barometer.
Vol. der angewandten Luft	657,2	16,8° C.	0,2408 Mm.	0,7457 Mm.
Vol. nach Zulassung von H	890,9	16,8° „	0,0099 „	0,7457 „
Vol. nach der Verbrennung	752,8	16,8° „	0,1460 „	0,7449 „

Aus diesen Versuchen ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Luft:

N : O	
78,92 : 21,08	mit dem kleinsten Eudiometer bestimmt.
78,93 : 21,07	
78,98 : 21,02	
79,14 : 20,86	

N : O	
79,10 : 20,90	mit einem etwas grössern Eudiometer bestimmt.
79,09 : 20,91	

N : O	
79,10 : 20,90	mit dem grössten Eudiometer bestimmt.
79,19 : 20,81	
79,05 : 20,95	

Aus der grossen Uebereinstimmung dieser Resultate unter sich und mit der durch die sorgfältigsten Versuche ermittelten Zusammensetzung der Luft lässt sich der Schluss ziehen, dass die eudiometrische Analyse der Gase einen Grad von Genauigkeit zulässt, wie sie sonst kaum durch die schärfsten analytischen Mittel zu erreichen ist, und dass die Gegenwart des Stickstoffes keinen störenden Einfluss bei der eudiometrischen Bestimmung explosiver Gasgemenge ausübt.

Die Natur der Gase, welche dem Schachte der Eisenhohöfen entströmen, *richtet sich wesentlich* nach der Beschaffenheit des

Brennmaterials, welches zu dem Schmelzprocess verwandt wird. Coaks, Holzkohlen und Holz liefern ein Gas, welches an brennbaren Bestandtheilen nur Kohlenoxyd, Wasserstoff und Grubengas enthält. Die eudiometrische Untersuchung dieses Gemenges bietet keine Schwierigkeiten dar; das Verhältniss der Bestandtheile darin lässt sich leicht berechnen, wenn man die Sauerstoffmenge, welche ein gegebenes Gasvolumen bei der Verbrennung aufnimmt, und die dabei gebildete Kohlensäure ihrem Rauminhalte nach kennt.

Ein Gasgemenge, bestehend aus

$$1 \text{ Vol. } H + 1 \text{ Vol. } H_2\,C + 1 \text{ Vol. } CO = 3 \text{ Vol.},$$

erfordert zur Verbrennung

$$\tfrac{1}{2} \text{ Vol. } O + 2 \text{ Vol. } O + \tfrac{1}{2} \text{ Vol. } O = 3 \text{ Vol.}$$

und giebt

$$1 \text{ Vol. } \ddot{C} + 1 \text{ Vol. } \ddot{C} = 2 \text{ Vol.}$$

Nennt man daher ein beliebiges Gasgemenge, welches aus x Wasserstoff, y Grubengas und p Kohlenoxydgas besteht, A, das zu seiner Verbrennung erforderliche Sauerstoffvolumen B und die dabei gebildete Kohlensäure C, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y + p &= A \\ \tfrac{1}{2}x + 2y + \tfrac{1}{2}p &= B \\ y + p &= C \end{aligned}$$

und aus diesen die Werthe von

$$1)\quad x = A - C$$

$$2)\quad y = \frac{2B - A}{3}$$

$$3\quad p = C - \frac{2B - A}{3}$$

Die aus Steinkohlen in Schachtöfen erzeugten Gase können an brennbaren Bestandtheilen, ausser den eben aufgezählten, noch ölbildendes Gas, gasförmige Kohlenwasserstoffe von verschiedener Zusammensetzung und Schwefelwasserstoffgas enthalten. Die Untersuchung solcher complicirter Gemenge bietet ungewöhnliche Schwierigkeiten dar, die sich indessen überwinden lassen, wenn man die übrigen, ausser dem Grubengas darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe nebst dem Schwefelwasserstoff zuvor für sich bestimmt. *Bei dem letzteren* ist diess natürlich leicht zu bewerkstelligen,

für die Bestimmung solcher Kohlenwasserstoffe dagegen hat es bisher gänzlich an einer auch nur annähernd genauen Methode gefehlt. Sie lassen sich zwar durch freies Chlor bei Ausschluss des Lichtes condensiren, allein die Nothwendigkeit, dabei über Wasser zu experimentiren, machte die Resultate solcher Analysen im höchsten Grade ungenau. Es erwächst daraus eine Unsicherheit, die ausserdem noch dadurch bedeutend erhöht wird, dass die Tension der bei der Condensation jener Gase gebildeten chlorhaltigen Producte nicht mit in Rechnung gezogen werden kann.

Wir haben es daher versucht, die erwähnten Gase in einem geeigneten Apparate durch Antimonsuperchlorid zu condensiren. Um die Anwendbarkeit dieser Methode festzustellen, bedurfte es zunächst der Gewissheit, dass diese Chlorverbindung die fraglichen Kohlenwasserstoffe vollständig zurückhält, ohne auf die übrigen Bestandtheile des Gasgemenges einzuwirken.

Dass weder Kohlenoxydgas, noch Grubengas, noch Wasserstoff davon verändert oder aufgenommen wird, lässt sich leicht dadurch beweisen, dass diese Gase in unveränderter Menge und Beschaffenheit wiedererhalten werden, wenn man sie im Dunkeln oder im diffusen Tageslichte durch einen mit dem Superchlorid gefüllten Liebig'schen Kaliapparat streichen lässt. Nicht so einfach ist die Frage zu entscheiden, ob das ölbildende Gas und die übrigen möglicher Weise vorhandenen Kohlenwasserstoffe von unbekannter Zusammensetzung auf diesem Wege rein abgeschieden und quantitativ bestimmt werden können. Wir haben diese Frage auf eine etwas weitläufige, aber nichts desto weniger entscheidende Weise zu lösen gesucht. Zunächst war es dabei erforderlich, die ziemlich allgemein verbreitete, aber, so viel uns bekannt ist, noch durch keinen directen Versuch bewiesene Annahme zu prüfen, dass die gasförmigen Destillationsproducte der Steinkohlen, ausser Grubengas, Kohlenoxyd, Wasserstoff und ölbildendem Gase, noch andere aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Gase enthalten. Fehlen diese letzteren darin, so kann man durch eine eudiometrische Analyse die Bestandtheile eines jene vier Stoffe enthaltenden Gasgemenges ermitteln, wenn man für ein gegebenes Gasvolumen A die zur Verbrennung desselben nöthige Menge Sauerstoff B und die dabei gebildete Kohlensäure C, so wie das Verhältniss dieser letzteren zu dem gebildeten Wasserdampf *bestimmt.*

Es erfordert nämlich ein Gasgemenge, bestehend aus:

1 Vol. H + 1 Vol. H_2C + 1 Vol. HC + 1 Vol. $\dot{C}$ = 4 Vol.

zur Verbrennung:

$\frac{1}{2}$ Vol. O + 2 Vol. O + 3 Vol. O + $\frac{1}{2}$ Vol. O = 6 Vol.,

wobei entsteht:

1 Vol. $\ddot{C}$ + 2 Vol. $\ddot{C}$ + 1 Vol. $\ddot{C}$ = 4 Vol.

und ferner:

1 Vol. $\dot{H}$ + 2 Vol. $\dot{H}$ + 2 Vol. $\dot{H}$ = 5 Vol.

Bezeichnet man diese Grössen durch dieselben Buchstaben wie oben, das ölbildende Gas durch z und das Verhältniss des gebildeten Wassergases zur Kohlensäure durch $\frac{D}{E}$, so ergeben sich folgende vier Bedingungsgleichungen:

$$\begin{aligned} x + y + z + p &= A \\ \tfrac{1}{2}x + 2y + 3z + \tfrac{1}{2}p &= B \\ y + 2z + p &= C \\ \frac{x + 2y + 2z}{y + 2z + p} &= \frac{D}{E}. \end{aligned}$$

Die Werthe der vier unbekannten Grössen x, y, z und p sind dadurch bestimmt, nämlich:

$$4)\ x = 2A + 4B - 3C\left(\frac{D}{E} + \tfrac{4}{3}\right)$$

$$5)\ y = -2A - 6B + 5C\left(\frac{D}{E} + 1\right)$$

$$6)\ z = A + 4B - 3C\left(\frac{D}{E} + 1\right)$$

$$7)\ p = -2B + C\left(\frac{D}{E} + 2\right).$$

Enthält ein Gasgemenge in der That nur die darin angenommenen vier Bestandtheile, so wird man für x, y, z und p nur positive Werthe erhalten können. Wird eine dieser Grössen negativ, so ist diess ein Beweis, dass noch andere Verbindungen darin enthalten sind.

Um auf diesem Wege über die Natur des Steinkohlengases Aufschluss zu erhalten, wurde eine Quantität Steinkohlen in einem Verbrennungsrohr auf die Weise geglüht, dass die gebildeten gasförmigen Destillationsproducte nicht über den bereits im Glühen begriffenen Theil der Kohlen zu streichen genöthigt waren. Das *erhaltene Gas* wurde in einer abgekühlten Vorlage von den mit

übergehenden flüssigen Destillationsproducten befreit, die darin enthaltene Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Bleioxyd in Aetzkali, so wie der Wasserdampf durch ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr entfernt und über Quecksilber in einem Eudiometer aufgefangen. Eine unbestimmte Menge dieses Gases, über glühendes Kupferoxyd geleitet, gab 0,23749 Grm. Kohlensäure und 0,2239 Grm. Wasser, welche 120,59 Cb. C. Kohlensäure und 277,27 Cb. C. Wasserdampf entsprechen.

Bei der eudiometrischen Analyse des Gases wurden folgende Resultate erhalten:

		Temp.	Druck.	0° C. u. 1 M.
Volumen des angew. Gases	132,1	2,3° C.	0,4127 Mm.	54,06
Vol. nach Zulassung von O	348,7	0,3° „	0,6289 „	219,10
Vol. nach der Verbrennung	241,3	0,2° „	0,5277 „	127,25
Vol. nach Absorption der C	182,8	—3° „	0,4794 „	88,61
Vol. nach Zulassung von H	300,3	—2,5° „	0,5952 „	180,39
Vol. nach der Verbrennung	106,1	—1,7° „	0,3987 „	42,57
Vol. nach abermaliger Zulassung von H	295,0	—1,7° „	0,5863 „	174,04
Vol. nach der Verbrennung	106,2	—1,5° „	0,4194 „	44,79.

Bei diesen Angaben, so wie bei allen nachfolgenden, ist die Tension des bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampfes niemals ausser Acht gelassen und die dadurch bedingte Correction bei den angegebenen Pressionen bereits in Rechnung gebracht. Durch eine einfache Betrachtung ergeben sich aus diesen Versuchen folgende Werthe für die zur Berechnung nöthigen Elemente:

$$\frac{D}{E} = 2{,}2993$$

$$A = 54{,}06$$

$$B = 76{,}02$$

$$C = 38{,}64.$$

Diese Grössen führen auf folgende Zusammensetzung:

Grubengas	+ 73,18
Kohlenoxyd	+ 14,08
Wasserstoff	— 8,89
ölbildendes Gas	— 24,33.

Die Formel führt daher im vorliegenden Falle auf ein unmögliches Resultat, was beweist, dass in dem Gasgemenge ausser den darin angenommenen Gasen noch andere vorhanden gewesen sein müssen. Ausser dieser lässt sich noch eine andere That*sache aus den Versuchen ableiten*: Berechnet man nämlich nach

den letzten vier Versuchen den zurückgebliebenen Ueberschuss an Sauerstoff und zieht man denselben von dem Gasvolumen ab, welches nach Absorption der Kohlensäure gemessen wurde, so erhält man, wie eine leichte Betrachtung zeigt, den in dem Gemenge enthaltenen oder bei der Verbrennung frei gewordenen Stickstoff. Führt man diese kleine Rechnung aus, so ergiebt sich für diesen Stickstoff die Zahl 0,01, woraus sich der Schluss ziehen lässt, dass die durch Destillation erhaltenen und auf die angeführte Art aufgefangenen Steinkohlengase weder freien Stickstoff, noch Cyan, noch irgend eine stickstoffhaltige Gasart enthielten.

Nachdem es den eben angestellten Betrachtungen zufolge keinem Zweifel unterliegt, dass das Steinkohlengas ausser den erwähnten Bestandtheilen noch andere Kohlenwasserstoffverbindungen von unbekannter Zusammensetzung enthält, wird es um so nöthiger, Gewissheit darüber zu erlangen, ob das ölbildende Gas sammt diesen letzteren, damit gemengten Kohlenwasserstoffen vollständig vom Antimonsuperchlorid absorbirt wird. Zur Entscheidung dieser Frage reicht es hin, die von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreiten Steinkohlengase durch einen mit Antimonsuperchlorid gefüllten Kaliapparat zu leiten, hinter welchem, um das flüchtige Superchlorid zurückzuhalten, ein gleicher, mit Aetzkali gefüllter Apparat und ein Chlorcalciumrohr angebracht ist. Analysirt man das auf diese Weise behandelte, über Quecksilber aufgefangene Gas, indem man die zu seiner Verbrennung nöthige Menge Sauerstoff, so wie die dabei erzeugte Kohlensäure bestimmt und das Verhältniss des Wasserdampfes zu dieser Kohlensäure durch Ueberleiten des Gases über glühendes Kupferoxyd ermittelt, so ergeben sich alle Daten, um sowohl aus den Formeln 1, 2, 3, als auch aus den später entwickelten Ausdrücken 4, 5, 6, 7 die Menge des in den Gasen enthaltenen Grubengases, Kohlenoxyds und Wasserstoffs zu berechnen. Stimmen die Resultate dieser beiden Berechnungen überein und erhält man nach der letztern für den Werth des ölbildenden Gases 0, so darf man dieses Resultat als einen sichern Beweis dafür ansehen, dass das ölbildende Gas und die mit diesem gemengten Kohlenwasserstoffe von unbekannter Zusammensetzung von dem Antimonsuperchlorid vollständig zurückgehalten werden, ohne dass die übrigen beigemengten Gase eine Veränderung dadurch erleiden.

Ein zu diesem Zwecke angestellter Versuch gab folgende Resultate:

	Vol.	Temp.	Druck.	0° u. 1M.
Angewandtes Gas	155,4	—4,3° C.	0,4497 Mm.	71,00
nach Zulassung von O	343,4	—4,3° „	0,6351 „	221,57
nach der Verbrennung	197,6	—4,3° „	0,4872 „	97,81
nach Absorption der C	122,8	—3,7° „	0,4109 „	51,15
nach Zulassung von H	330,3	—3,7° „	0,6171 „	206,62
nach der Verbrennung	130,7	—3,7° „	0,4041 „	53,53.

Verhältniss des Wasserdampfes zur Kohlensäure:

0,2035 Grm. : 0,2113 Grm.

Die daraus zur Berechnung abgeleiteten Werthe sind:

$$\frac{D}{E} = 2{,}3488$$

$$A = 70{,}88$$

$$B = 99{,}54$$

$$C = 46{,}66.$$

Die Formeln 1, 2, 3 führen auf die Zusammensetzung:

Wasserstoff	24,22
Grubengas	42,73
Kohlenoxyd	3,93
Stickstoff	0,12.

Die Formeln 4, 5, 6, 7 dagegen geben:

Wasserstoff	24,50
Grubengas	42,27
Kohlenoxyd	3,83
Stickstoff	0,12
ölbildendes Gas	0,28
	71,00.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate kann um so mehr als ein Beweis für die Anwendbarkeit des Antimonsuperchlorids zu dem beabsichtigten Zwecke betrachtet werden, als die sich ergebenden Differenzen durchaus innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen und ähnliche Verschiedenheiten schon durch eine Differenz von einer Einheit in der dritten Decimale des Ausdruckes $\frac{D}{E}$ bedingt sein würden. Um aber jeden möglichen Zweifel über diesen Gegenstand zu beseitigen, haben wir das specifische Gewicht des mit Antimonsuperchlorid behandelten Gasgemenges bestimmt und das erhaltene Resultat mit der aus der Zusammensetzung berechneten Dichtigkeit verglichen. Bei dieser Bestimmung war es von Wichtigkeit, mit einem kleineren Gasvolumen, unbeschadet der Genauigkeit des Versuches, experimentiren zu können, da es erforderlich ist, die zur Verbrennung mit

Kupferoxyd, zur eudiometrischen Analyse, so wie zu dieser Dichtigkeitsbestimmung nöthigen Gasmengen einem gemeinschaftlich über Quecksilber aufgesammelten Gasquantum zu entnehmen. Wir haben uns daher bei diesem Versuche eines von dem gewöhnlichen in der Ausführung etwas abweichenden Verfahrens bedient, das seiner Genauigkeit und Einfachheit wegen auch für andere Fälle empfohlen zu werden verdient. Das Gefäss zur Abwägung des Gases besteht aus einer möglichst leichten, gegen 200 Cb.C. fassenden Digerirflasche, deren Hals vor der Glasbläserlampe bis zu einer strohhalmsdicken Oeffnung verengt und mit einem sehr gut eingeschliffenen Glasstöpselchen versehen ist. Diese Flasche, deren Rauminhalt genau bestimmt ist, wird unter den früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln mit Quecksilber gefüllt und das zu wägende Gas so weit darin aufgefangen, dass das Quecksilber noch einige Millimeter hoch in dem Halse als Sperrflüssigkeit zurückbleibt. Man lässt darauf den so gefüllten, mit seiner Mündung unter Quecksilber befindlichen, möglichst vertical stehenden Apparat eine constante Temperatur annehmen. Sobald diess geschehen ist, verschliesst man die Mündung unter Quecksilber mit dem eingeschliffenen Stöpsel und liest vermittelst einer an dem Halse der Flasche eingeätzten Theilung den Stand des Quecksilbers über dem Niveau der Wanne ab, um diese Quecksilbersäule von dem gleichzeitig beobachteten Barometerstande in Abrechnung bringen zu können. Die aus der Quecksilberwanne entfernte, äusserlich auf das Sorgfältigste gereinigte Flasche wird nun unter Beobachtung aller für die Correction nöthigen Elemente gewogen, unter Vermeidung jeden Verlustes ihres flüssigen Inhaltes mit trockner Luft gefüllt und wieder gewogen. Ein solcher, mit dem durch Antimonsuperchlorid gereinigten Gase angestellter Versuch gab:

Volumen des gewogenen Gases	bei 9° C.	u. 0,7337 Druck	211,05 Cb.C.
Gew. der mit Gas gefüllten Flasche	bei 9,9° C.	u. 0,7557 Druck	49,0262 Grm.
Gew. der mit Luft gefüllten Flasche	bei -3,5° C.	u. 0,7557 Druck	49,1920 Grm.

Das aus diesem Versuche abgeleitete specifische Gewicht 0,4073 weicht von dem aus der eben mitgetheilten eudiometrischen Analyse berechneten 0,41 nicht mehr ab, als sich nach den bei solchen Bestimmungen möglichen Fehlern erwarten lässt.

Diese Versuche beweisen, dass Grubengas und ölbildendes Gas nicht die einzigen Kohlenwasserstoffe sein können, die das

Gemenge enthält. Ob aber überhaupt ölbildendes Gas unter den Bestandtheilen vorkommt, wird dadurch nicht entschieden. Die Anwesenheit dieses Gases lässt sich indessen leicht durch den Umstand nachweisen, dass das zur Absorption benutzte Superchlorid bei der Destillation Elaylchlorür mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften liefert.

Leitet man die durch Destillation von Steinkohlen erhaltenen Gase durch ein mit einer Auflösung von Bleioxyd in Kalihydrat gefülltes Absorptionsrohr, so erhält man eine Fällung, die aus einem Gemenge von Schwefelblei und kohlensaurem Bleioxyd besteht. Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sind daher ebenfalls Bestandtheile derselben. Von Schwefelkohlenstoffdampf dagegen findet sich keine Spur darin, da das durch die erwähnte Lösung gereinigte Gas nicht die mindeste Spur eines Geruches nach Schwefelkohlenstoff zeigt, sondern vielmehr völlig geruchlos ist.

Die den Eisenhohöfen entströmenden Gase müssen ausserdem noch Stickstoff enthalten, welcher als Bestandtheil der durch das Gebläse eingeführten Luft im unverbundenen Zustande mit den Verbrennungs- und Destillationsproducten des Ofens sich mischt. Endlich enthalten die Gase noch Dämpfe von Steinkohlenöl und Ammoniak, welches in Gasgestalt, mit Wasserdampf gemengt, entweicht und mit diesem in einem Kühlapparat zu einer Flüssigkeit condensirt werden kann, worin das Ammoniak durch seine charakteristischen Reagentien leicht zu erkennen ist.

Da bei dem Hohofenprocess die Destillationsproducte des Brennmaterials, deren Natur wir so eben festzustellen versucht haben, mit den Verbrennungsproducten und dem Stickstoff der Luft gemengt, die Gase zusammensetzen, welche den Schacht durchströmen, so ergiebt sich aus den bisherigen Untersuchungen, dass die Gase der Steinkohlenhohöfen folgende Gemengtheile enthalten:

1) Stickstoff,
2) Ammoniak,
3) Kohlensäure,
4) Kohlenoxyd,
5) Grubengas,
6) ölbildendes Gas,
7) Kohlenwasserstoffe von unbekannter Zusammen-
setzung,

8) Wasserstoff,
9) Schwefelwasserstoff,
10) Wassergas.

Der Eisenhohofen muss als ein Apparat betrachtet werden, der zur Ausführung der verschiedenartigsten chemischen Processe bestimmt ist. Diese Processe beginnen an der Gicht des Ofens und erstrecken sich in einer ganz bestimmten Reihenfolge bis auf die Sohle desselben. Die Endproducte aller dieser Processe kommen einerseits im Heerd und andererseits an der Gicht zum Vorschein: hier in der Gestalt einer brennbaren Luftsäule, dort in flüssiger Form als Schlacke und Roheisen.

Zu den Veränderungen, welche die sämmtlichen Producte auf diesem Wege erleiden, steht die Natur dieser brennbaren Luftsäule in einer so engen Beziehung, dass ihre verschiedene Zusammensetzung in den einzelnen Sectionen des Ofens auf das Genaueste den Gang der Umwandlungen ausdrückt, welche die in Wechselwirkung tretenden Materialien auf ihrem Wege bis zur Form erleiden. Die Untersuchung dieser Luftsäule, in sofern sie den Schlüssel zur Lösung aller der Fragen enthält, welche sich an die Theorie und den praktischen Betrieb der Eisengewinnung knüpfen, ist daher von der höchsten Wichtigkeit. Die successiven Veränderungen, welche dieselbe bei ihrem Durchgange durch den Ofen erleidet, lassen sich nur durch eine directe Untersuchung der in den verschiedenen Regionen desselben geschöpften Gase feststellen. Zur Ermittelung der durchschnittlichen Zusammensetzung der an der Gicht entweichenden Gase kann man sich dagegen einer Methode bedienen, welche zwar nicht diese Zusammensetzung selbst, aber doch die engen Grenzen festzustellen erlaubt, zwischen welchen dieselbe schwankt.

Um zunächst auf diesem Wege den Antheil kennen zu lernen, welchen die Steinkohle für sich an der Bildung der Hohofengase nimmt, ist es nöthig, die Erscheinungen etwas näher in's Auge zu fassen, welche ein nur mit diesem Brennmaterial gefüllter Ofen darbietet. Wir müssen dabei das Ergebniss einer frühern Untersuchung von Einem der Verfasser zum Grunde legen, welches nach wiederholten Beobachtungen Anderer sowohl, als nach den mannigfaltig aus der Praxis entnommenen Resultaten als *völlig verbürgt* betrachtet werden kann. Es ist nämlich nach die-

ser Untersuchung, die in den nachstehenden Resultaten eine neue Bestätigung findet, als erwiesen zu betrachten:

1) dass der durch das Gebläse in den Ofen eingeführte Sauerstoff vollständig, fast unmittelbar über der Düse, zu Kohlenoxyd verbrennt;
2) dass die Kohle ihre gasförmigen Destillationsproducte weit oberhalb des Punctes verliert, wo ihre Verbrennung erfolgt.

Es ist demnach einleuchtend, dass bei dem regelmässigen Gange des Ofens die Gasification des Brennmaterials gleichzeitig an zwei völlig von einander getrennten Puncten erfolgt. In einer gewissen Entfernung unter der Gicht entweichen die Gase, welche bei dem an dieser Stelle die Vercoakung bedingenden Destillationsprocess frei werden. Weiter unten im Gestell wird die Gasification vollendet, indem hier die in dem oberen Theile des Schachtes von ihren flüchtigen Producten befreite Kohle verbrennt. Die durch diese Destillation und Verbrennung erzeugten Producte sind es, welche, gemengt mit dem Stickstoff der verbrannten atmosphärischen Luft, an der Gicht als eine brennbare Luftsäule zum Vorschein kommen. Erwägt man nun, dass die Menge der Steinkohle, welche, den Destillationsraum des Ofens durchwandernd, ihre Gase verliert, der Kohlenmenge entsprechen muss, welche vor der Form verbrennt, wie auch die Luftmenge beschaffen sein mag, die durch das Gebläse zugeführt wird; so begreift man leicht, dass die Zusammensetzung der Gichtgase gegeben ist, wenn man die Destillationsproducte einer beliebigen Gewichtsmenge Steinkohlen zu den Verbrennungsproducten der Coaks addirt, welche durch Destillation derselben Gewichtsmenge Steinkohlen erhalten werden.

Da es aber zur Bestimmung dieser Verbrennungsproducte keines weiteren Versuches bedarf, so reducirt sich die Frage über die Constitution der Steinkohlengichtgase auf die Untersuchung der Menge und Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Producte, welche eine Steinkohlenart bei der Destillation ausgiebt. Die Producte einer solchen Destillation werden aber unter übrigens ganz gleichen Umständen sehr verschieden ausfallen, je nachdem die dabei entwickelten flüchtigen Substanzen mit dem im Glühen begriffenen Brennmaterial in Berührung kommen, oder, ohne dar*auf einzuwirken, entweichen.* Im ersteren Falle erhält man die

unmittelbaren Zersetzungsproducte der Steinkohle, im letzteren zugleich noch die übrigen, aus der Einwirkung dieser Zersetzungsproducte auf die glühende Kohle hervorgehenden Verbindungen.

Die Bedingungen des ersten Falles finden sich mehr oder weniger in solchen Oefen vereinigt, bei denen die Materialien sich in einem Zustande grosser Zerkleinerung befinden und möglichst langsam den Weg von der Gicht bis zu dem Puncte der Verbrennung zurücklegen. Die Kohlen werden unter diesen Verhältnissen bei der grössern Erhitzungsoberfläche, welche sie dem aufsteigenden glühenden Luftstrome darbieten, gleichmässig durch ihre ganze Masse erhitzt, und der Theer, welcher sich in dem obern Theile des Ofens condensirt, kann durch eben diesen aufsteigenden Luftstrom abdestillirt werden, ehe die damit imprägnirten, langsam niedergehenden Schichten den Punct des Ofens erreichen, wo die zur weiteren Zersetzung der Destillationsproducte nöthige Temperatur auftritt. Da die unter solchen Umständen erzeugten Gichtgase einen geringen Gehalt an brennbaren Bestandtheilen darbieten müssen, der auf ein Minimum herabsinkt, wenn zwischen den erzeugten Destillationsproducten und den glühenden Kohlen gar keine Wechselwirkung weiter eintritt, so ist es von Wichtigkeit, die durchschnittliche Zusammensetzung solcher Gichtgase zu bestimmen, welche nur die ursprünglichen brennbaren Destillationsproducte der Steinkohlen, aber keineswegs die Gase enthalten, die aus der Berührung eben dieser Destillationsproducte mit der glühenden Kohle hervorgehen.

Die Zusammensetzung eines solchen Gasgemenges ist um so interessanter, als sie die Grenze bezeichnet, bis zu welcher im ungünstigsten Falle der Gehalt an brennbaren Bestandtheilen in den Hohofengasen herabsinken kann.

Um Behufs der Untersuchung die Destillationsproducte der Steinkohlen unter diesen Bedingungen zu erzeugen, ist es am einfachsten, sich einer, mit den zu untersuchenden Kohlen gefüllten, schwer schmelzbaren Glasröhre zu bedienen, welche man in horizontaler Lage von ihrem hinteren verschlossenen Ende aus nach vorn hin erhitzt. Der ganze, zu diesem Zwecke von uns benutzte Apparat zur Bestimmung aller flüssigen und gasförmigen Destillationsproducte ist aus Fig. 1 ersichtlich. *aa* ist das in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen befindliche, ungefähr *16 Millim.* weite Glasrohr von grünem, schwer schmelzbarem

Glase, welches zur Destillation der Kohlen dient und welches auf die Weise mit dünnem Kupferblech umwickelt ist, dass zwischen dem Glase und Metall eine Schicht Kohlenpulver eingestreut werden kann. Die Spitze des ausgezogenen Rohres *aa* ist vermittelst eines gewogenen, sehr starken Kautschukröhrchens mit der Vorlage *b* verbunden, welche zur Aufnahme der Theerflüssigkeit und des ammoniakalischen Wassers dient. Auf diese folgt ein Chlorcalciumrohr *c*, um das mit den Gasen übergehende Ammoniak und Wasser zurückzuhalten. *d* ist ein mit einer Lösung von Bleioxyd in Aetzkali gefüllter Liebig'scher Kaliapparat, hinter dem sich ebenfalls ein Chlorcalciumrohr *e* zur Aufnahme des daraus fortgeführten Wasserdampfes befindet. Derselbe dient zur gemeinsamen Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs. Um die Menge dieser beiden Gase für sich zu erhalten, wird das gefällte Schwefelblei in einem Platingefäss mit Aetzkali ausgekocht und aus dem Gewichte des auf diese Weise von kohlensaurem Bleioxyd befreiten Niederschlags der Gehalt an Schwefelwasserstoff berechnet. Die mit Antimonsuperchlorid gefüllte Vorlage *f* dient zur Bestimmung des ölbildenden Gases und der übrigen flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche dasselbe begleiten. Wegen der grossen Flüchtigkeit dieser Chlorverbindung ist es nothwendig, einen Kaliapparat *g* vorzulegen, der mit einem Schwefelsäure enthaltenden Absorptionsrohr *h* verbunden ist. Da der das Antimonsuperchlorid enthaltende Condensationsapparat sich bei der Absorption der Kohlenwasserstoffe leicht erhitzt und dadurch, wenn die Flüssigkeit ihrem Condensationspuncte nahe ist, leicht die Gefahr einer Entwickelung flüchtiger chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe entstehen kann, deren Gegenwart sich bei der nachfolgenden eudiometrischen Analyse sogleich durch die Bildung von Quecksilberchlorür im Eudiometer zu erkennen giebt, so haben wir es vorgezogen, statt der wässerigen eine alkoholische Lösung von Aetzkali anzuwenden. Die Gase, welche nach dieser Behandlung nur noch aus Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxydgas bestehen, sind vollkommen geruchlos und ohne alle Einwirkung auf das Quecksilber. Sobald alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt worden, was, wie die eudiometrischen Analysen gezeigt haben, vollständig der Fall ist, sobald 15 bis 20 Grammen Steinkohlen abdestillirt sind, taucht man das Entwickelungsrohr *k* unter Quecksilber und fängt das Gas, um es

von durchschnittlicher Zusammensetzung zu erhalten, über Quecksilber in einer etwa 800 bis 1000 Cb.C. fassenden Glasglocke *i* auf, indem man dieselbe in dem Maasse, als das Gas eintritt, aus dem Quecksilber hervorzieht. Die Glasröhre, welche die Gase in die Glasglocke führt, ist vermittelst Kautschukverbindungen durch eine in der Mitte etwas verengte Glasröhre *l* mit dem übrigen Apparate in Verbindung gesetzt. Diese verengte Glasröhre *l* wird, wenn die Glocke mit Gas gefüllt ist, zugeschmolzen, der an dem Absorptionssystem befindliche Theil der abgeschmolzenen Glasröhre aber sogleich wieder mit einer Zange geöffnet, um den Versuch so lange fortsetzen zu können, bis die Kohle kein Gas mehr ausgiebt.

Sobald dieser Umstand eintritt, entfernt man die Feuerung aus dem Röhrenofen und öffnet das Destillationsrohr nach dem Erkalten, indem man vermittelst eines Diamanten die aus dem Ofen hervorragende Spitze, so weit sie mit Steinkohlentheer angefüllt ist, abschneidet. Der früher mit dem Quecksilberapparat vereinigte Theil des Absorptionssystems wird nun mit einer Hand-Luftpumpe verbunden und durch einige langsame Kolbenzüge mit atmosphärischer Luft gefüllt.

Aus dem Gewichtsverlust des ebenfalls wieder mit Luft gefüllten Destillationsrohrs ergiebt sich, mit Berücksichtigung des davon abgeschnittenen Stückes, die Menge der bei der Destillation zurückgebliebenen Coaks einerseits und das gemeinschaftliche Gewicht der aus den Steinkohlen entwichenen Flüssigkeiten und Gase andererseits. Die Menge der flüssigen Producte aber ist durch die Gewichtszunahme der Vorlagen *b* und *c* bestimmt, welcher noch die in dem abgeschnittenen Röhrenstückchen befindliche Theermenge hinzuzuaddiren ist. Die Vorlage *d* und *e* giebt die Menge der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs, die Vorlage *f*, *g*, *h* das Gewicht des ölbildenden Gases und der condensirbaren Kohlenwasserstoffe. Zieht man das Gewicht dieser sämmtlichen Destillationsproducte von dem Gewichtsverlust, welchen die Destillationsröhre bei dem Glühen erlitten hat, ab, so erhält man als Rest das Gewicht der nicht condensirten Gase, deren Gehalt an Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxyd leicht durch eine eudiometrische Analyse ermittelt werden kann. Das Verhältniss des erhaltenen Steinkohlentheers zu dem mit übergegangenen Wasser *lässt sich am besten* dadurch bestimmen, dass man den Inhalt

der ersten Vorlage auf ein gewogenes, mit Wasser befeuchtetes Filter bringt, auswäscht und den auf dem Filter zurückbleibenden Theer sammt der feuchten Vorlage, die zu seiner Aufnahme diente, in einem Exsiccator trocknet. Rechnet man dem auf diese Art bestimmten Theer das Gewicht des Theers hinzu, welcher sich in dem abgeschnittenen Stückchen des Destillationsrohrs befand, so erhält man ein hinlänglich genaues Resultat.

Um den Ammoniakgehalt des abfiltrirten Theerwassers zu bestimmen, destillirt man dasselbe mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat in eine mit Salzsäure gefüllte Vorlage so lange ab, bis mindestens zwei Drittel der Flüssigkeit übergegangen sind. Aus der in der Vorlage erhaltenen Flüssigkeit wird dann dasselbe auf die gewöhnliche Weise durch Abdampfen mit Platinsolution bestimmt, wobei das Auswaschen am besten nach Varrentrapp's und Will's Vorschlage vermittelst einer alkoholischen Aetherlösung geschieht.

Für die Folgerungen, welche sich aus der Zusammensetzung der Gichtgase ziehen lassen, ist es ausserdem noch von Wichtigkeit, die Zusammensetzung der von dem Antimonsuperchlorid absorbirten Gase zu kennen.

Es wurde zu diesem Zwecke eine Quantität Kohlen unter den früher angeführten Vorsichtsmaassregeln geglüht und das daraus entwickelte Gas in einem mit Kalkmilch gefüllten Gasometer aufgefangen. Mit diesem, durch ein Chlorcalciumrohr sorgfältig getrockneten Gase wurde darauf eine Quantität Superchlorid gesättigt und eine unbestimmte Menge der auf diese Weise erhaltenen schwarzen Flüssigkeit in einem Verbrennungsrohr, dessen vorderer Theil mit Kupferspänen angefüllt war, mit Kupferoxyd verbrannt, wobei 0,1226 Wasser und 0,3626 Kohlensäure erhalten wurden. Diess entspricht:

	Gefunden.	Oelbildendes Gas.
Kohle	87,90	85,71
Wasserstoff	12,10	14,29
	100,00	100,00.

Dieses Resultat stimmt mit der Zusammensetzung des ölbildenden Gases hinlänglich nahe überein, um die fraglichen Kohlenwasserstoffe als ölbildendes Gas in Rechnung bringen zu können, da der für die Zusammensetzung der Gichtgase sich dadurch ergebende *Fehler erst in den Zehntausendteln* bemerklich wird.

Gasforthcoal gab, auf diese Weise analysirt, folgende Resultate:

1)	Gewicht der angewandten Kohlen	16,7457 Grm.
2)	Gewicht der zurückbleibenden Coaks	11,5420 „
3)	Gew. der abdestillirten Gase und Flüssigkeiten	5,2037 „
4)	Gew. der flüssigen Producte für sich	3,3506 „
5)	Menge des übergegangenen Theers	2,0479 „
6)	Gewicht des darin befindlichen Wassers	1,3027 „
7)	Aus dies. Wasser erhalt. Chlorplatinammonium	0,4592 „
8)	Menge d. Schwefelwasserstoffs u. der Kohlensäure	0,2715 „
9)	Menge des gebildeten Schwefelbleies	0,6423 „
10)	Gewicht der condensirten Kohlenwasserstoffe	0,1262 „
11)	Gewicht der nicht condensirten Gase	1,4554 „

Das schon zu einer früheren Berechnung benutzte Resultat der Analyse dieser nicht condensirten Gase ist folgendes:

Zusammensetzung dem Volumen nach.

Wasserstoff	24,22
Grubengas	42,73
Kohlenoxyd	3,93
Stickstoff	0,12
	71,00.

Die bei der Destillation erhaltenen 1,4554 Grm. bestehen daher aus:

Wasserstoff	0,0836
Grubengas	1,1758
Kohlenoxyd	0,1901
Stickstoff	0,0059
	1,4554.

Die untersuchten Steinkohlen zerfallen daher bei der trockenen Destillation in folgende Producte:

Kohle	11,5420	68,925
Steinkohlentheer	2,0479	12,230
Wasser	1,2674	7,569
Grubengas	1,1758	7,021
Kohlenoxyd	0,1901	1,135
Kohlensäure	0,1797	1,073
condensirbarer Kohlenwasserstoff und ölbildendes Gas	0,1262	0,753
Schwefelwasserstoff	0,0918	0,549
Wasserstoff	0,0836	0,499
Ammoniak *)	0,0353	0,211
Stickstoff	0,0059	0,035
	16,7457	100,000.

*) Das nicht in der Vorlage mit dem Wasser condensirte, in den *entweichenden Gasen* abgedunstete Ammoniak ist bei dieser Bestimmung

Aus diesem Resultate lässt sich die Zusammensetzung der Gichtgase leicht finden. Es ist nämlich einleuchtend, dass die in der Analyse aufgeführten 68,92 p. C. Kohle vor der Form durch die Gebläseluft in Kohlenoxydgas verwandelt werden. Da nun, wie wir oben gesehen haben, für jeden Gewichtstheil Steinkohle, welcher in der Nähe der Gicht seine Gase durch Destillation verliert, ein entsprechender Gewichtstheil Kohle vor der Form verbrennt, so braucht man nur die Menge des Kohlenoxydes, welche durch Verbrennung der 68,92 p. C. Kohle erhalten wird, sammt dem bei dieser Verbrennung aus der atmosphärischen Luft abgeschiedenen Stickstoff zu den übrigen in der Analyse aufgeführten gasförmigen Producten zu addiren, um die Zusammensetzung der Gichtgase dem Gewichte nach zu erhalten.

Diese Berechnung giebt:

Stickstoff	64,135
Kohlenoxyd	33,758
Grubengas	1,464
Kohlensäure	0,224
condensirte Kohlenwasserstoffe	0,154
Schwefelwasserstoff	0,114
Wasserstoff	0,107
Ammoniak	0,044
	100,000.

Berechnet man mit Beziehung auf diesen Umstand die Zusammensetzung der aus einem nur mit Gasforthcoal gespeisten Ofen entweichenden Gase dem Volumen nach, so ergiebt sich:

Stickstoff	62,423
Kohlenoxyd	33,168
Grubengas	2,527
Kohlensäure	0,139
condensirte Kohlenwasserstoffe	0,151
Schwefelwasserstoff	0,091
Wasserstoff	1,431
Ammoniak	0,070
	100,000.

Das erhaltene Resultat giebt ein einfaches Mittel an die Hand, den Einfluss zu bestimmen, welchen die gasförmigen Destillationsproducte der Steinkohle auf die Zusammensetzung der Ofengase ausübt. Denkt man sich die Steinkohlen, von ihren flüchtigen Producten befreit, der Einwirkung eines Luftstroms in einem Schachtofen ausgesetzt, so wird ein Luftvolumen, welches

---

ausser Acht gelassen; *eben so ist auf den höchst unbedeutenden Aschengehalt der Kohlen keine Rücksicht genommen.*

62,423 Stickstoff enthält, durch den Einfluss der glühenden Kohle in ein Gasgemenge von folgender Zusammensetzung verwandelt werden:

Stickstoff	62,423
Kohlenoxyd	32,788.

Demnach enthält das Gemenge:

Durch Verbrennung erzeugte Gase	Stickstoff	62,423
	Kohlenoxyd	32,788
Durch Destillation erzeugte Gase	Kohlenoxyd	0,380
	Grubengas	2,527
	Kohlensäure	0,139
	ölbildendes Gas	0,151
	Schwefelwasserstoff	0,091
	Wasserstoff	1,431
	Ammoniak	0,070
		100,000.

Man sieht daher, dass der Einfluss, welchen die gasförmigen Destillationsproducte der Steinkohlen auf die Zusammensetzung der Hohofengase ausüben, ziemlich bedeutend ist.

Das Verhältniss der durch die Gichtgase verlorenen Wärme zu der im Ofen realisirten ergiebt sich durch eine einfache Betrachtung. Die nachstehende Zusammenstellung giebt über die in Wärmeeinheiten ausgedrückte Wärmemenge Aufschluss, welche aus 100 Gewichtstheilen des Gasgemenges durch Verbrennung erhalten werden kann, und zeigt zugleich den Antheil, welchen die einzelnen Bestandtheile an dieser Wärmeentwickelung nehmen:

I.			II.	
64,135	Stickstoff	geben	0	
33,758	Kohlenoxyd	„	84463	
1,464	Grubengas	„	19719	
0,224	Kohlensäure	„	0	
0,154	ölbildendes Gas	„	1898	
0,114	Schwefelwasserstoff	„	510	
0,107	Wasserstoff	„	3713	
0,044	Ammoniak	„	267	
100,000	Gichtgas	geben	110570	Wärmeeinheiten.

Die Zahlen II. sind aus den nachstehenden Angaben über die Verbrennungswärme berechnet, welche sich unter Dulong's hinterlassenen Papieren gefunden haben:

1 Kgrm. Kohle erhitzt bei dem Verbrennen zu $\dot{C}$ 1 Kgrm. Wasser auf 1499.

1 Kgrm. Kohle erhitzt bei dem Verbrennen zu $\ddot{C}$ 1 Kgrm. Wasser auf 7371.

1 Kgrm. Kohlenoxyd erhitzt bei dem Verbrennen zu $\ddot{C}$ 1 Kgrm. Wasser auf 2502.

1 Kgrm. Wasserstoff erhitzt bei dem Verbrennen zu $\ddot{C}$ 1 Kgrm. Wasser auf 34706.

1 Kgrm. Grubengas erhitzt bei dem Verbrennen zu C̈ 1 Kgrm. Wasser auf 13469.
1 Kgrm. ölbildendes Gas erhitzt bei dem Verbrennen zu C̈ 1 Kgrm. Wasser auf 12322.
1 Kgrm. Schwefelwasserstoff erhitzt bei dem Verbrennen zu C̈ 1 Kgrm. Wasser auf 4476 *).
1 Kgrm. Ammoniak erhitzt bei dem Verbrennen zu C̈ 1 Kgrm. Wasser auf 6060 *).

Die Wärmemenge, welche während des Entweichens dieser noch nicht in den Gichtgasen zur Entwickelung gekommenen 110570 Wärmeeinheiten gleichzeitig im Ofen erzeugt wird, ist durch den Stickstoffgehalt der Gase bestimmt. Dieser Stickstoff entspricht nämlich der Luftmenge, welche während der Bildung des an der Gicht entweichenden Gasgemenges im unteren Theile des Ofens verbrennt. Die im vorliegenden Falle gefundenen 64,126 Stickstoff entsprechen 83,29 atmosphärischer Luft, welche die Umwandlung von 14,367 Kohlen in Kohlenoxydgas bewirken. Die Menge der dabei freiwerdenden Wärme beträgt den Dulong'schen Versuchen zufolge 21536°.

Bei einem nur mit Gasforthkohlen gespeisten Schachtofen können daher im günstigsten Falle nur 16,30 p. C. Brennmaterial realisirt werden. Die übrigen 83,70 p. C. entweichen als noch nutzbares Brennmaterial.

Die technische Anwendbarkeit der Gase hängt aber nicht allein von der Wärmequantität ab, welche durch ihre Verbrennung erzeugt wird. Eine andere, nicht minder erhebliche Frage betrifft die Temperatur, welche bei ihrer Verwendung als Brennmaterial erreicht werden kann.

Um diese zu bestimmen, bedarf es keines besondern Versuchs. Sie lässt sich aus der Zusammensetzung der Gase, ihrem Brennwerth und der Wärmecapacität der daraus hervorgehenden Verbrennungsproducte berechnen. 1 Kgrm. des Gases giebt bei der Verbrennung mit atmosphärischer Luft, wie wir oben gezeigt haben, 1105,7 Wärmeeinheiten. Die dabei gebildeten Verbrennungsproducte wiegen aber 2,1385 Kgrm. Beständen diese 2,1385 Kgrm.**) aus Wasser, so würden sie, da die ganze Menge

*) Diese beiden Zahlen sind aus den Bestandtheilen der Gase berechnet.

**) Bei dieser, so wie bei den nachfolgenden ähnlichen Rechnungen ist auf den *geringen HS-Gehalt der Gase* keine Rücksicht genommen.

der freiwerdenden Wärme in sie übergeht, auf die Temperatur $\frac{1105,7}{2,1385}$ erhitzt werden. Da nun die Wärmecapacität des Wassers zu der der Verbrennungsproducte sich wie 1 : 0,2665 verhält, die durch gleiche Wärmemengen in gleich schweren Körpern hervorgebrachten Temperaturerhöhungen aber der respectiven Wärmecapacität derselben umgekehrt proportional sind, so ergiebt sich für die Temperatur des mit Luft verbrennenden Gasgemenges der Ausdruck $\frac{1105,7}{2,1385 + 0,2665} = 1940°$ C.

Bei den bisherigen Betrachtungen haben wir den Einfluss, welchen die aus dem Eisenstein und kohlensauren Kalk entweichenden Producte auf die Zusammensetzung der Gase ausüben, ausser Acht gelassen. Da dieser Einfluss, je nach der Menge der angewandten Materialien, ein verschiedener ist, so wird es nöthig, dabei ein bestimmtes Beispiel zum Grunde zu legen. Wir wählen dazu einen mit erhitzter Luft gespeisten Ofen, welcher sich auf dem ausgezeichneten Alfreton-Eisenwerke des Hrn. Oaks befindet und dessen Dimensionen sich aus Fig. 6 ergeben.

Wir sind bei dieser Betrachtung von der Annahme ausgegangen, dass die Kohlensäure des Kalksteins als solche ausgeschieden wird und der Sauerstoff des Erzes ebenfalls in der Form von Kohlensäure austritt. Da die Alfreton-Steinkohlen wie bei dem vorhergehenden Versuche unter solchen Verhältnissen der Destillation unterworfen wurden, dass die erzeugten gasförmigen und flüssigen Zersetzungsproducte mit den glühenden Coaks weniger in Berührung kamen, so wird man die auf diesem Wege ermittelte Zusammensetzung als die Grenze betrachten können, bis zu welcher die brennbaren Bestandtheile der Gichtgase unter den ungünstigsten Umständen möglicher Weise herabsinken können.

1) Gewicht der angewandten Kohlen	25,717.
2) Gewicht der zurückbleibenden Coaks	17,2894.
3) Gewicht der abdestillirten Gase und Flüssigkeiten	8,4276.
4) Gewicht der flüssigen Producte für sich	5,7239.
5) Menge des Theers darin	2,4945.
6) Menge des Wassers	3,2294.
7) Aus diesem Wasser erhaltenes Chlorplatin-Ammonium	0,5428.
8) Menge des Schwefelwasserstoffes und der Kohlensäure	0,3574.

9) Menge des gebildeten Schwefelbleies 0,4530.
10) Gewicht der condensirbaren Kohlenwasserstoffe 0,1321.

Die eudiometrische Analyse der nicht condensirbaren Gase gab folgendes Resultat:

	Vol.	Temp.	Druck.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	119,9	10°	0,4739	54,81
nach Zulassung von Sauerstoff	304,4	10°	0,6542	192,11
nach der Explosion	189,9	10°	0,5335	97,73
nach Absorption der gebild. C	125,9	9,9°	0,4801	58,33
nach Zulassung von H	350,1	9,9°	0,6850	231,44
nach der Explosion	127,2	10°	0,4625	57,64.

Betrachtet man die höchst unbedeutende, bei der Berechnung sich zu 0,4 ergebende Menge Stickstoff als eine unvermeidliche Verunreinigung, so ergiebt sich mit Hülfe der oben entwickelten Formeln 1, 2, 3 nachstehende Zusammensetzung des untersuchten Gases:

	Dem Volumen nach:	Dem Gewicht nach:
Wasserstoff	15,41	0,001377
Grubengas	34,64	0,024656
Kohlenoxyd	4,76	0,005954
	54,81	0,031987.

Die bei der Analyse gefundenen 2,2142 Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserstoff bestehen daher aus:

Grubengas	1,7067
Kohlenoxyd	0,4122
Wasserstoff	0,0953
	2,2142.

100 Theile Kohle aber zerfallen demnach in folgende Producte:

Kohle	17,289	67,228
Steinkohlentheer	2,494	9,697
Wasser	3,188	12,397
Grubengas	1,707	6,638
Kohlenoxyd	0,412	1,602
Kohlensäure	0,293	1,139
condensirbare Kohlenwasserstoffe	0,132	0,513
Schwefelwasserstoff	0,065	0,253
Wasserstoff	0,095	0,370
Ammoniak *)	0,042	0,163
	25,717	100,000.

Die in dieser Analyse aufgeführten 67,228 Kohle würden, den oben angestellten Betrachungen zufolge, ausschliesslich in der Form von Kohlenoxydgas aus dem Ofen entweichen, wenn

*) Das mit den entweichenden Gasen aus dem condensirten alkalischen Wasser abgedunstete Ammoniak ist bei dieser Bestimmung vernachlässigt.

nicht ein Theil dieses Gases auf Kosten des bei der Reduction des Eisenoxydes aus den Erzen abgeschiedenen Sauerstoffes zu Kohlensäure oxydirt würde. Um diese aus dem Eisenerze an das Kohlenoxydgas abgetretene Sauerstoffmenge zu ermitteln und den dadurch in Kohlensäure verwandelten Antheil Kohle festzustellen, müssen wir auf die Betriebsverhältnisse des Alfreton-Ofens zurückgehen. Zur Erzeugung von 140 Pfund Pigiron werden angewandt:

420 Pf. calcinirtes Eisenerz,
390 „ Steinkohlen,
170 „ Kalkstein.

100 Theile Steinkohlen geben dem obigen Versuche zufolge 67,228 Coaks. Diese Coaksmenge entspricht nicht genau dem durch Verbrennung gebildeten Kohlenoxydgas. Es ist zuvor noch der Aschengehalt der Steinkohlen davon in Abrechnung zu bringen, welcher 2,68 p. C. beträgt. Es entsprchen mithin diese 67,228 nur 64,548 reinem Kohlenstoff.

Von diesem Kohlenstoff geht ausserdem noch ein Theil mit dem gebildeten Eisen eine Verbindung ein und wird dadurch der Verbrennung entzogen. Nimmt man nach den Untersuchungen von Bromeis*) den mittleren Kohlengehalt des grauen Roheisens zu 3,3 p. C. an, so sind, da die Eisenproduction auf 100 Kohlen 35,8 beträgt, noch 1,18 Kohle von diesen 64,548 in Abrechnung zu bringen. Denkt man sich die übrig bleibenden 63,368 Kohlenstoff mit Luft zu Kohlenoxyd verbrannt, so erhält man als Verbrennungsproduct ein Gemenge von:

Stickstoff	285,100
Kohlenoxyd	147,858.

Von diesen 147,858 Kohlenoxydgas wird ein Theil auf Kosten des Eisenerzes in Kohlensäure verwandelt. Die auf 100 Steinkohlen erzeugte Menge Roheisen beträgt 35,8 und entspricht 34,62 reinem Eisen, bei dessen Reduction 14,83 **) Sauerstoff an das Kohlenoxydgas abgegeben werden. Dadurch werden 25,952 desselben in 40,782 Kohlensäure verwandelt. Ferner beträgt die Menge des Kalksteins, welche auf 100 Kohlen zugesetzt wird, 43,59. Dieser Kalkstein besteht der Analyse zufolge aus:

---

*) Liebig's Annalen d. Pharm. Bd. XLIII, S. 243.

**) *Fe* = 349,8.

Kalk	54,4
Kohlensäure	42,9
Magnesia	0,6
Thon	0,8
Feuchtigkeit und Verlust	1,3
	100,00.

Für die der Berechnung zum Grunde gelegten 100 Steinkohlen entweichen daher noch 18,7 Kohlensäure aus dem Kalkstein.

Fasst man das Resultat dieser Betrachtungen zusammen, so ergiebt sich, dass 100 Theile Steinkohlen durch den im obern Theile des Ofens erlittenen Verlust an gasförmigen Stoffen auf 67,228 Coaks reducirt werden, die, nachdem sie bis zur Düse niedergegangen, in Gestalt von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, mit dem Stickstoff der atmosphärischen Luft und der Kohlensäure des Kalksteins gemengt, nach der Mündung des Ofens zurückkehren, ein Gasgemenge bildend, welches besteht aus:

Stickstoff	282,860
Kohlensäure	59,482
Kohlenoxyd	121,906
	464,248.

Addirt man dieses Gasgemenge statt der bei dem Versuch erhaltenen Kohle zu den durch Destillation von 100 Steinkohle erhaltenen gasförmigen Stoffen, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung für die der Gicht entströmenden Ofengase:

	I. Dem Gewichte nach:	II. Dem Vol. nach:
Stickstoff	59,559	60,907
Kohlensäure	12,765	8,370
Kohlenoxyd	26,006	26,846
Grubengas	1,397	2,536
Wasserstoff	0,078	1,126
condensirb. Kohlenwasserstoffe	0,108	0,112
Schwefelwasserstoff	0,053	0,045
Ammoniak	0,034	0,058
	10,000	100,000.

Aus den in I. enthaltenen Zahlen lässt sich das Verhältniss der im Ofen bei dem Process zu realisirenden, zu der in Gestal eines nutzbaren gasförmigen Brennmaterials an der Mündunt des Ofens entweichenden Wärme leicht bestimmen. Es werden nämlich bei der Verbrennung:

		Wärmeeinheiten.
aus Stickstoff	59,559	0
Kohlensäure	12,765	0
Kohlenoxyd	26,006	65067
Grubengas	1,397	18826
Wasserstoff	0,078	2704
ölbildendem Gase	0,108	1331
Schwefelwasserstoff	0,053	238
Ammoniak	0,034	208
also aus 100 Gichtgas		88374 Wärmeeinheiten erzeugt.

Die gefundenen 88374 Wärmeeinheiten können mithin als Maass für die Wärmemengen betrachtet werden, welche durch Verbrennung der Hohofengase zur Realisation gebracht werden können. Um das Verhältniss des im Ofen realisirten Brennmaterials zu diesem an der Gicht unbenutzt verschwendeten zu ermitteln, darf man nur die Wärmeeinheiten berechnen, welche bei der Erzeugung dieser 100 Gewichtstheile Ofengas im Ofen selbst zur Entwickelung kommen. Die einzige Quelle der Wärmeentwickelung im Ofen ist die Oxydation des Kohlenstoffes. Diese Oxydation geschieht auf Kosten des Sauerstoffes, welcher in der eingeblasenen Luft und im Eisenoxyd enthalten ist. Betrachten wir daher zunächst den Einfluss, welchen die Verbrennung des Kohlenoxydes auf Kosten des im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffs auf die Wärmeentwickelung im Ofen ausübt. Aus den bekannten, von Dulong hinterlassenen Versuchen über die Verbrennungswärme ergiebt sich, dass die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung von 1 Litre Sauerstoff mit Eisen oder mit Kohlenoxydgas entwickelt wird, fast vollkommen gleich ist. Das erstere giebt 6216 und das letztere 6260 Wärmeeinheiten. Da die unbedeutende Differenz dieser Zahlen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt, so lässt sich daraus, wie bereits Ebelmen gezeigt hat, der Schluss ziehen, dass bei der Reduction des Eisenoxydes auf Kosten von Kohlenoxydgas Thermoneutralität stattfindet und dass mithin der Reductionsprocess des Eisenoxydes ohne Einfluss auf die Wärmeentwickelung im Ofen ist.

Die Verbrennung des Sauerstoffs der Luft ist daher die einzige Wärmequelle im Ofen.

Um die dadurch erzeugte Wärme festzustellen, genügt es, wie wir oben gesehen haben, die Sauerstoffmenge zu berechnen, welche mit den in den Gasen befindlichen 59,559 Gewichtstheilen *Stickstoff* in der Form von atmosphärischer Luft in den Ofen

gelangten. Die bei der Verbrennung dieses Sauerstoffs zu Kohlenoxydgas in Freiheit gesetzte Wärme ist die einzige, welche im Ofen zur Realisation kommt. Sie beträgt der Rechnung zufolge 20001. Für diese Anzahl Wärmeeinheiten gehen daher 88374 unbenutzt mit den Gichtgasen verloren. Es folgt daraus die merkwürdige Thatsache:

> dass in dem Alfretonhohofen unter den ungünstigsten Verhältnissen und ohne Rücksicht auf die mit den erhitzten Gichtgasen verlorene freie Wärme 81,54 p. C. zur Benutzung geeignetes Brennmaterial verloren gehen und nur 18,46 p. C. zur Unterhaltung des Eisenprocesses verwandt werden.

Das Temperaturmaximum, welches durch Verbrennung der Gase erreicht werden kann, lässt sich leicht aus folgenden Betrachtungen ableiten:

> 1 Kgrm. Gas giebt, mit atmosphärischer Luft verbrannt, 1,9338 Kgrm. Verbrennungsproducte, deren Zusammensetzung und specifische Wärme sich, wie folgt, ergiebt:

	Zusammensetzung.	Specifische Wärme.
Stickstoff	68,016	0,1859
Kohlensäure	29,896	0,0661
Wasserdampf	2,088	0,0176
	100,000	0,2696.

Dividirt man mithin die bei der Verbrennung von 1 Kgrm. Gas entwickelten Wärmeeinheiten 88374 durch das Product aus der Menge der gefundenen Verbrennungsproducte in die specifische Wärme derselben, d. h. durch $1{,}9338 \times 0{,}2696$, so ergiebt sich für die Temperatur der Flamme 1695,2° C.

Man begreift leicht, dass das bei dem Betriebe des Ofens der Gicht entströmende Gasgemenge noch reicher an brennbaren Bestandtheilen sein muss, als es die eben angestellte, von den ungünstigsten Bedingungen ausgehende Berechnung ergeben hat. Denn aus der Wechselwirkung, welche zwischen der glühenden Kohle und den flüssigen Destillationsproducten stattfindet, gehen eine Menge gasförmige Producte hervor, die nothwendiger Weise den Brennwerth der Ofengase vergrössern müssen. Die oberste, stets erneuerte kalte Erz- und Kohlenschicht wirkt condensirend auf den aus dem Brennmaterial entweichenden Wasserdampf und Steinkohlentheer. Beide tröpfeln in flüssiger Gestalt in die tieferen *glühenden Kohlenschichten* zurück und werden daselbst zum Theil

in Wasserstoff und Kohlenoxydgas zerlegt. Ein anderer Theil des Theers zerfällt in Grubengas und Kohle. Was dieser Zersetzung entgeht, gelangt von Neuem in die obere kalte Erzschicht und erleidet dort abermals denselben Zersetzungsprocess.

Um diesen Einfluss, welchen die glühenden Kohlen auf die flüssigen Destillationsproducte ausüben, durch einen Versuch festzustellen und näherungsweise die Grenze zu bestimmen, bis zu welcher der Gehalt an brennbaren Bestandtheilen in den Gichtgasen anwachsen kann, haben wir den letzten Versuch mit demselben Material auf die Weise wiederholt, dass das zur Destillation der Steinkohlen dienende Rohr vom vorderen Theile nach hinten erhitzt wurde, um die flüssigen und gasförmigen Destillationsproducte über die bereits im Glühen begriffene Kohle streichen zu lassen und dadurch einen ähnlichen Zersetzungsprocess herbeizuführen, wie er im Hohofen stattfindet. Das Ammoniak wurde bei diesem Versuche in einem mit Chlorwasserstoffsäure gefüllten Liebig'schen Condensator und die entweichenden Gase sammt dem ölbildenden Gase in einem mit ausgekochtem Wasser angefüllten Gasometer aufgefangen. Die Bestimmung der übrigen zur Berechnung nöthigen Elemente wurde wie bei dem früheren Versuche bewerkstelligt.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Gewicht der angewandten Kohle	20,4550.
Gewicht der zurückbleibenden Coaks	13,6568.
Gewicht der abdestillirten Gase und Flüssigkeiten	6,7982.
Gewicht der flüssigen Producte für sich	3,5389.
Gewicht des erhaltenen Chlorplatinammoniums	0,7681.
Gewicht des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure	0,5159.
Menge des gebildeten Schwefelbleies	0,2500.
Gewicht der entwichenen Gase	3,2593.

Das erhaltene Gasgemenge zeigte folgende Zusammensetzung:

Im 1. Eudometer.

	Vol.	Druck.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Anfängliches Volumen	116,2	0,6321	11,0°	70,61
nach Absorption des H C	111,9	0,6294	10,8°	67,75

Im 2. Eudiometer.

	Vol.	Druck.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Anfängliches Volumen	108,6	0,4441	11,1°	46,35
nach Zulassung von O	282,1	0,6152	11,0°	166,84
nach der Explosion	193,8	0,5308	11,1°	98,86
nach Absorption der C	159,2	0,5040	10,4°	77,30

nach Zulassung von H	383,5	0,7080	11,1°	260,92
nach der Explosion	75,4	0,4201	11,3°	30,42.

Wasserstoff	51,32
Grubengas	28,28
Kohlenoxyd	16,35
ölbildendes Gas	4,05
	100,00.

Die 3,259 Grm. abdestillirte Gase bestehen daher aus:

Wasserstoff	0,298
Grubengas	1,307
Kohlenoxyd	1,327
ölbildendem Gas	0,327
	3,259.

100 Theile Steinkohlen geben daher bei der Destillation:

Kohle	13,657	65,123
Theer und Wasser	3,480	16,594
Grubengas	1,307	6,233
Kohlenoxyd	1,327	6,328
Kohlensäure	0,480	2,289
ölbildendes Gas	0,327	1,559
Schwefelwasserstoff	0,036	0,172
Wasserstoff	0,298	1,421
Ammoniak	0,059	0,281
	20,971	100,000.

Eine Vergleichung dieser Destillationsproducte mit den früher aus demselben Material erhaltenen, aber nicht mit der glühenden Kohle in Berührung gekommenen, zeigt auf das Deutlichste den Einfluss, welchen die glühende Kohle auf den Theer und Wasserdampf ausübt. Die flüssigen Producte und die Kohle vermindern sich und an ihrer Stelle tritt Kohlenoxyd, Wasserstoff und ölbildendes Gas auf, entstanden durch eine Oxydation der Kohle auf Kosten des Wasserdampfes und durch Zersetzung des Theers, unter dem Einflusse einer erhöhten Temperatur.

Berechnet man, von den zuletzt entwickelten Principien ausgehend, die Zusammensetzung der Gichtgase, welche der eben gefundenen Zusammensetzung der Destillationsproducte entspricht, so ergeben sich folgende Resultate:

	I. Dem Gew. nach:	II. Dem Vol. nach:
Stickstoff	58,218	57,878
Kohlensäure	15,415	9,823
Kohlenoxyd	23,956	24,042
Grubengas	1,555	2,743
Wasserstoff	0,354	4,972
ölbildendes Gas	0,389	0,392
Schwefelwasserstoff	0,043	0,035
Ammoniak	0,070	0,115
	100,000	100,000.

Das Verhältniss der Bestandtheile in diesem Gasgemenge kann als der Grenze naheliegend betrachtet werden, bis zu welcher überhaupt der *durchschnittliche* Gehalt an brennbaren Bestandtheilen in den Gichtgasen anwachsen kann, welche sich unter Verhältnissen bilden, wie sie bei den grossen, mit Steinkohlen betriebenen Eisenhohöfen stattfinden. Man ersieht zugleich daraus, dass die Vermehrung der brennbaren Gemengtheile des Gases, welche durch die Wechselwirkung der glühenden Kohle und flüssigen Producte bedingt wird, sich vorzugsweise auf den Wasserstoff und das ölbildende Gas erstreckt. Berechnet man aus den gefundenen Zahlen nach den früher entwickelten Principien die Wärmemenge, welche bei der Bildung von 100 Gewichtstheilen des Gases im Ofen entwickelt wird, und vergleicht man dieselbe mit der Wärme, welche durch Verbrennung dieser Gasmenge selbst erhalten werden kann, so ergiebt sich das Verhältniss 98583 : 19550, woraus folgt,

dass in dem Alfreton-Hohofen unter den den günstigsten nahe liegenden Verhältnissen nur 16,55 p. C. Brennmaterial im Ofen zur Realisation gelangen, 83,45 p. C. aber an der Gicht in der Form brennbarer Gase verloren gehen.

1 Kgrm. des Gases giebt, mit Luft verbrannt, 1,9290 Kgrm. Verbrennungsproducte, welche bestehen aus:

Stickstoff	67,33
Kohlensäure	29,83
Wasserdampf	2,84
	100,00.

Da die aus dieser Zusammensetzung berechnete specifische Wärme der Verbrennungsproducte 0,2740 beträgt, so ergiebt sich die Temperatur der Flamme dieser Gase, wenn sie mit Luft verbrannt werden, zu 1768° C.

Die Temperatur der unter den annähernd günstigsten Verhältnissen erzeugten Gase des Alfreton-Eisenhohofens beträgt daher 1768° C.

(Fortsetzung folgt.)

XXII.

Chemische Analysen einiger nickelhaltiger Hüttenproducte,

ausgeführt von

G. F. Wille zu Schwarzenfels.

Vor einigen Jahren schon veranlasste mich Hr. G. C. Henniger, academischer Künstler zu Berlin, Gründer der ersten Neusilberfabriken in Preussen, mich mit chemischen Untersuchungen nickelhaltiger Erze und den daraus producirten Hütten- und Handelsproducten im Interesse der Neusilberfabrication zu beschäftigen; während der letzten Jahre wurde mir nun von kurfürstlicher Ober-Berg- und Salzwerks-Direction zu Kassel der Auftrag ertheilt, ähnliche Untersuchungen mit solchen Producten im Interesse der hessischen Staatswerke vorzunehmen. Indem ich nun glaube, dass die bei letztgenannten Untersuchungen sich ergebenden Resultate auch einiges Interesse für das industrielle Publicum haben, so will ich versuchen, dieses Wenige hier mitzutheilen.

I. Analyse.

Untersuchung eines nickelhaltigen Schwarzkupfers (Schwarzkrätzkupfers), das auf der Riechelsdorfer Hütte durch Zusammenschmelzen der beim Gaarmachen des dortigen Kupfers fallenden Gaarkrätze erhalten wird.

Die qualitative Untersuchung mit der salpetersalzsauren Auflösung dieses Schwarzkrätzkupfers ergab einen Nickel-, Eisen-, Kupfer- und Schwefelgehalt.

Zur quantitativen Untersuchung wurde eine Probe von 2 Grammen verwendet, diese so viel als möglich zerkleinert und in Salpetersalzsäure bei anhaltendem Digeriren aufgelöst.

a) Die Auflösung mit Chlorbaryum versetzt, gab 1,01 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,14 Schwefel oder 7 p. C.

b) Nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Barytsalzes mittelst Schwefelsäure wurde durch die saure Auflösung *(von a) anhaltend längere* Zeit Schwefelwasserstoffgas geleitet,

hierdurch das Kupfer als Schwefelkupfer niedergeschlagen, dieses abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und getrocknet, in einem Porcellantiegel über der Berzelius'schen Spirituslampe geglüht, in Salpetersalzsäure aufgelöst, aus der Auflösung während des Kochens durch kaustisches Kali das Kupfer als Kupferoxyd niedergeschlagen, dieses getrocknet, geglüht und mit Wasserstoffgas reducirt. Es wurden erhalten: metallisches Kupfer 1,42 Grm., entsprechend 71,0 p. C.

c) Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem das Eisenoxydul zu Oxyd mittelst Salpetersäure oxydirt war, wurde mit kohlensaurem Baryt versetzt und so das Eisenoxyd gefällt, dieses abfiltrirt, in Salzsäure aufgelöst, der in der Auflösung noch befindliche Baryt durch Schwefelsäure daraus entfernt und dann das Eisenoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen, abfiltrirt, getrocknet, geglüht und durch Wasserstoffgas reducirt; sie gab 0,22 Grm. metallisches oder 11 p. C. Eisen.

d) Die vom Eisenoxyd (nachdem es durch kohlensauren Baryt niedergeschlagen war) abfiltrirte Auflösung enthielt nun noch das Nickeloxyd und etwas Barytsalz. Letzteres wurde durch Schwefelsäure entfernt, das Nickeloxyd dann durch kaustisches Kali abgeschieden, getrocknet, geglüht und mittelst Wasserstoffgas reducirt; es gab 0,20 Grm. oder 10 p. C. Nickel.

Das untersuchte Schwarzkrätzkupfer, aus Riechelsdorfer Gaarkrätze dargestellt, enthält also in 100 Gewichtstheilen:

Schwefel	7,0
Kupfer	71,0
Eisen	11,0
Nickel	10,0
	99,0
	1,0 Verlust
	100,0.

II. Analyse.

Untersuchung des Gaarkupfers, das aus dem vorher aufgeführten Schwarzkrätzkupfer dargestellt worden war.

Nach einer damit vorgenommenen qualitativen Untersuchung war es in Salpetersalzsäure vollständig auflöslich und enthielt Schwefel, Eisen, Nickel und Kupfer.

Bei der quantitativen Analyse wurden 5 Grm. so viel als möglich zerkleinert angewandt und die Untersuchung ganz so aus-

geführt wie die beim obigen Schwarzkrätzkupfer beschriebene. Schwefelsaurer Baryt wurde erhalten 1,861 Grm., entsprechend 0,255 Grm. Schwefel oder 5,1 p. C.

Kupfer gab es 3,84 Grm. oder 76,8 p. C., Eisen 0,20 Grm. oder 4,0 p. C. und Nickel 0,68 Grm. oder 13,60 p. C.

Die Zusammensetzung dieses Kupfers wäre also in 100 Theilen:

Schwefel	5,10
Kupfer	76,80
Eisen	4,00
Nickel	13,60
	99,50
Verlust:	0,50
	100,00.

III. Analyse.

Untersuchung eines nickelhaltigen Gaarkupfers, aus Schwarzkrätzkupfer dargestellt, das aus der Gaarkrätze auf der Friedrichshütte zu Riechelsdorf erhalten war und aus zwei Sorten (obere und zweite Scheibe) bestand.

Durch eine mit diesen beiden Kupfersorten vorgenommene qualitative Analyse wurde in beiden Schwefel, Eisen, Nickel und Kupfer nachgewiesen.

Die quantitative Analyse wurde gänzlich so wie die vorhergehend beschriebene ausgeführt. Von jeder Kupfersorte wurden zur Bestimmung des Kupfers 2 Grm. und zur Bestimmung des Schwefels, Eisens und Nickels 10 Grm. verwendet.

a) Resultat der Untersuchung der oberen Scheibe.

Schwefelsaurer Baryt wurden erhalten 0,856 Grm., entsprechend 0,119 Grm. Schwefel oder 1,19 p. C.; Kupfer, erhalten 1,665 Grm., entsprechend 83,25 p. C.; Nickel, erhalten aus 10 Grm. 1,282 Grm., entsprechend 12,82 p. C.; Eisen, erhalten aus 10 Grm. 0,34 Grm., entsprechend 3,40 p. C.

Es sind demnach in 100 Theilen Gaarkupfer der oberen Scheibe, aus Schwarzkrätzkupfer dargestellt, enthalten:

Schwefel	1,19
Kupfer	83,25
Nickel	12,82
Eisen	3,40
	100,66.

b) Resultat der Untersuchung der zweiten Scheibe dieses Kupfers.

Schwefelsaurer Baryt wurden aus 10 Grm. erhalten 0,07 Grm., entsprechend 0,01 Grm. Schwefel oder 0,1 p. C.; Kupfer, aus 2 Grm. erhalten 1,93 Grm. oder 96,98 p. C.; Nickel, aus 10 Grm. erhalten 0,299 Grm. oder 2,99 p. C.; Eisen, aus 10 Grm. erhalten 0,02 Grm. oder 0,2 p. C.

Hiernach sind in 100 Theilen dieser Kupfersorte enthalten:

Schwefel	0,10
Kupfer	96,98
Nickel	2,99
Eisen	0,20
	100,27.

IV. Analyse.

Untersuchung zweier nickelhaltiger Gaarkupfersorten, die aus gewöhnlichem Schwarzkupfer auf der Friedrichshütte zu Riechelsdorf gaar gemacht wurden (obere und zweite Scheibe).

a) Untersuchung der oberen Scheibe.

Die qualitative Untersuchung liess nachweisen: Kupfer, Nickel, Eisen, Sauerstoff und eine Spur von Arsenik und Kobalt.

Zur quantitativen Untersuchung dienten 2 Grm. für die Bestimmung des Kupfers, Nickels, Eisens, wo bei der Zerlegung derselbe Gang beobachtet wurde, der bei den vorher beschriebenen Analysen angegeben ist. Zur Bestimmung des Sauerstoffs wurden 2 Grm. mittelst Wasserstoff reducirt und zur Controle nochmals 50 Grm. in einem mit Kohlenpulver ausgefütterten Kohlentiegel.

Die Kupferscheibe, welche die Untersuchungsprobe lieferte, war auf der Oberfläche ganz zellig, mit ganz feinen, dunklen, fast schwarzen, glimmerähnlichen, glänzenden Blättchen und Krystallen von Octaëderform bedeckt, die auch das Innere der Zellen an den Wänden überzogen; sie bestanden aus einer Sauerstoffnickelverbindung. In Salpetersalzsäure lösten sich diese Blättchen u. s. w. sehr schwer erst nach anhaltendem längerem Kochen auf.

Kupfer war darin enthalten 1,66 Grm. oder 83,00 p. C.; *Nickel wurden* erhalten 0,242 Grm. oder 12,10 p. C.; Eisen er-

lten 0,016 Grm. oder 0,80 p. C.; Sauerstoff 3,70 p. C.; Arnik und Kobalt eine Spur.

Hiernach sind in 100 Theilen dieser Kupfersorte enthalten:

Kupfer	83,00
Eisen	0,80
Nickel	12,10
Sauerstoff	3,70
Kobalt und Arsenik	Spur
	99,60.

b) Untersuchung der zweiten Scheibe.

Die hiermit vorgenommene qualitative Untersuchung ergab sselbe wie die der oberen Scheibe.

Im Aeussern war diese Scheibe weniger zellig als die obere heibe und hatte auch weniger glimmerartige Blättchen u. s. w.

Die quantitative Untersuchung, zu der 2 Grm. verwandt rden, gab folgende Mengen:

Kupfer 1,769 Grm.; Nickel 0,157 Grm.; Eisen 0,006 Grm.; uerstoff 0,051 Grm.; Kobalt und Arsenik: Spur. Diese Mengen f 100 Theile berechnet, geben:

Kupfer	87,75
Nickel	7,85
Eisen	0,30
Sauerstoff	2,58
Kobalt und Arsenik	Spur
	98,48.

Anmerkung. Die nach den beiden oberen Kupferscheiben beim gewöhnlichen Gaarmachen fallenden Scheiben ergaben bei einer mit ihnen vorgenommenen qualitativen Analyse fast nur Spuren von Nickel; das Kupfer zeigte eine ausserordentliche Reinheit, die es vorzüglich für technische Zwecke geeignet macht.

Die oberen Kupferscheiben wurden bis dahin immer zum ferneren Gaarmachen zurückgegeben; durch den nun aber nachgewiesenen grossen Nickelgehalt, der dieselben ausserordentlich an ihrem Werth steigert, beabsichtigt man sie von jetzt an zu anderweitigen Zwecken zu verwenden.

XXIII.

Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure.

Von

Leonhard Doveri.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI, p. 40.)

Auflöslichkeit der Kieselerde in den Säuren.

Es giebt Umstände, unter welchen die aus einer Lösung des kieselsauren Kali's gefällte Kieselerde sich in einem Säureüberschusse nicht wieder auflöst. Diese Umstände sind abhängig:

1) von dem Grade der Concentration der Lösung,

2) von der Art und Weise, die Säure hineinzugiessen.

Der Grad der Concentration der Lösung.

Der Grad der Concentration der Auflösung des kieselsauren Alkali's ist von grossem Einflusse auf das Abscheiden der Kieselsäure in unlöslichem Zustande. Giesst man allmählig oder tropfenweise Chlorwasserstoffsäure in eine sehr concentrirte Lösung von kieselsaurem Kali, so wird die Kieselsäure fast vollständig in unlöslichem Zustande gefällt.

Erster Versuch. Zehn Cubikcentimeter kieselsaure Kalilösung von einer Dichtigkeit von 36° nach Beaumé's Aräometer gaben 1,279 Grm. Niederschlag von Kieselerde, die in überschüssiger Säure unlöslich war, während nur 0,120 Grm. Kieselerde aufgelöst blieben, so dass man bei Berechnung des Verhältnisses der ganzen in der Auflösung enthaltenen Menge Kieselerde zu der im unlöslichen Zustande gefällten findet, das die Menge der letztern mehr als $\frac{9}{10}$ der erstern beträgt.

Zweiter Versuch. Zehn Cubikcentimeter kieselsaure Kalilösung von einer Dichtigkeit von 24° nach Beaumé's Aräometer gaben 0,843 unlösliche Kieselerde und 0,080 gelöste, was ungefähr dasselbe Verhältniss zwischen der Gesammtmenge der Kieselerde und der Menge der unlöslichen Kieselerde, wie bei dem vorhergehenden Versuche, giebt.

Wenn man den Verdünnungsgrad der kieselsauren Kalilösungen vergrössert, so findet man, dass die Menge der aufgelösten Kieselerde, im Verhältnisse zur Totalmenge der Kieselerde, immer zunimmt. Folgende Tabelle zeigt uns die Resultate der angegebenen Versuche. Die Versuche erstreckten sich auf ein constantes Volumen kieselsaurer Kalilösung bei verschiedener Dichtigkeit und in Folge dessen mit verschiedenen Mengen kieselsauren Salzes. Die Menge der zum Fällen angewendeten Säure war constant, aber immer im grossen Ueberschusse vorhanden, nämlich 20 Cubikcentimeter.

Es ist genug, dass die Säure im Ueberschusse vorhanden sei; die grössere oder geringere Menge derselben, in Bezug auf das Verhältniss des angewendeten Silicates, ist ohne allen Einfluss auf das Resultat des Versuches.

Dichtigkeit der kieselsauren Kalilösung nach Beaumé.	Quantität der gefällten unlöslichen Kieselerde. Grm.	Quantität der aufgelösten Kieselerde. Grm.	Verhältniss der Menge der aufgelösten zur Totalmenge der Kieselerde.
36°	1,279	0,120	0,085
24°	0,843	0,060	0,096
21°	0,434	0,120	0,216
16°	0,280	0,162	0,366
12°	0,169	0,110	0,394
8°	0,129	0,092	0,410
6°	0,060	0,139	„

Da die Art und Weise, die Säure in die Auflösung zu giessen, von so grossem Einflusse auf die Resultate des Versuches ist, so können obige Resultate nicht als absolut genau, sondern nur als annähernd betrachtet werden. Ungeachtet der grössten Achtsamkeit gelingt es niemals, in allen Fällen auf dieselbe Weise einzugiessen; man kann sich jedoch in diesem Falle mit vielem Nutzen einer alkalimetrischen Burette bedienen.

Die Art und Weise, die Säure hineinzugiessen.

Bei der Analyse mehrerer Silicate hatte ich oft Gelegenheit, zu beobachten, dass, wenn man tropfenweise Chlorwasserstoffsäure in eine verdünnte Lösung von kieselsaurem Kali giesst, sich ein Niederschlag von unlöslicher Kieselsäure bildet, während, wenn man die Säure auf einmal oder in grosser Quantität in dieselben Lösungen giesst, alle Kieselerde aufgelöst bleibt. Ich wiederholte den Versuch bei einer grossen Anzahl von Auflösungen *verschiedener Dichte* und fand, dass diese Erscheinung

selbst bei sehr concentrirten Lösungen zu bemerken war. Zehn Cubikcentimeter einer Auflösung von 36° nach Beaumé, die mir einen Niederschlag von 1,279 Grm. unlöslicher Kieselsäure gegeben hatten, liessen keine Spur von Kieselsäure ungelöst, als ich mit einem Male 20 Cubikcentimeter Chlorwasserstoffsäure hinzusetzte. Man erhält dasselbe Resultat, wenn man mit concentrirteren Lösungen operirt. Auf dieselbe Weise entsteht kein Niederschlag von Kieselerde, wenn man eine Auflösung von kieselsaurem Kali in überschüssige Chlorwasserstoffsäure giesst. Ich überzeugte mich davon, indem ich den Versuch mit derselben Menge Säure wiederholte, die mit sehr vielem Wasser verdünnt war.

Aus dem Vorstehenden scheint hervorzugehen, dass sich die Kieselsäure in den stärkeren Säuren nur im *statu nascenti* auflösen kann, weil sich in diesem Zustande ihre Molecüle in grosser Entfernung von einander befinden, so dass sie sich durch die Cohäsionskraft nicht vereinigen können, oder weil die einander genäherten Molecüle sich im Augenblicke des Entstehens durch die überschüssige Säure, die sie umgiebt, getrennt finden.

In dem letztern Falle ist die Verwandtschaft der Molecüle der Kieselerde und der Säure stärker als die Cohäsionskraft, die sie zu vereinigen und unlösliche Theilchen zu bilden strebt.

Es giebt jedoch Fälle, die auf diese Art und Weise, jene Erscheinungen zu erklären, einige Zweifel werfen.

Wenn man z. B. eine verdünnte Auflösung von kieselsaurem Kali von 6° Dichtigkeit des Beaumé'schen Aräometers, die durch Säuren nicht gefällt wird, durch Auflösen von Chlorkalium zu einer Dichtigkeit von 36° bringt und dazu die Säure mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln giesst, so erhält man einen merklichen Niederschlag von Kieselsäure. Dieselbe Fällung findet statt, wenn man eine concentrirte Lösung von kieselsaurem Kali in überschüssige, mit Wasser verdünnte Säure giesst, welcher man durch Chlorkalium die erforderliche Dichtigkeit gegeben hat.

Es ist schwierig, die Ursache dieser Erscheinungen zu erklären. Ob es die Dichtigkeit der Auflösung ist, welche die Fällung der Kieselerde bewirkt, oder die Gegenwart des fremden Salzes, welche die Einwirkung der Säure auf die entstehenden Molecüle der Kieselerde einhüllt oder vermindert, ist eine Frage, die weder die Hypothese noch der Versuch beantworten kann.

Vom Zustande der in starken Säuren aufgelösten Kieselsäure.

Da die Kieselsäure sich in den Säuren nur im Augenblicke des Entstehens, wenn sie aus ihren Verbindungen austritt, auflöst, so ist es klar, dass ihre Auflösungen in den Säuren immer von dem Salz begleitet sind, welches durch die angewendete Säure und die Base, mit welcher die Kieselsäure verbunden war, entstanden ist.

Es scheint in diesem Zustande die Kieselsäure mit der Säure, die sie auflöste, in einer Verbindung zu sein; denn wenn man die Säure durch tropfenweises Hinzusetzen von concentrirter Kalilösung zur Flüssigkeit neutralisirt, so fällt man sämmtliche Kieselsäure. Man hat dabei sorgfältig einen Ueberschuss von Alkali zu vermeiden, weil sich in diesem Falle die Kieselsäure wieder auflösen würde.

Die unter diesen Umständen gefällte Kieselsäure ist gallertartig und in einem grossen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure vollständig unlöslich.

Einwirkung der Kohlensäure und der schwächeren Säuren überhaupt auf die Auflösung kieselsaurer Alkalien.

Wenn man eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali in eine Lösung von kieselsaurem Kali giesst, so sieht man die Flüssigkeit zu einer sehr schönen, weissen, gallertartigen Masse gestehen, die dem Stärkekleister oder dem durch Wärme coagulirten Eiweiss vollkommen gleicht. Diese Erscheinung hat in der Einwirkung der Kohlensäure, die aus dem doppelt-kohlensauren Salze frei wird, ihren Grund, welche, indem sie auf das kieselsaure Kali einwirkt, daraus die Kieselsäure fällt. Die Reaction kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

Kieselsaures Kali	KO	$+ SiO_2$
zweifach-kohlensaures Kali	KO	$+ 2CO_2$
	$2(KO, CO_2)$	$+ SiO_2.$

Eben so, wenn man einen Strom Kohlensäuregas durch eine Auflösung eines kieselsauren Alkali's leitet, so fällt daraus die Kieselsäure in demselben Zustande. Kaum hat die Kohlensäure das überschüssige Alkali gesättigt, so gerinnt schon einige Augenblicke nachher die Auflösung.

Die Kohlensäure, selbst in ihrer Verbindung als zweifach-kohlensaures Salz, hat also die Eigenschaft, kieselsaure Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen*); man kann dasselbe schon bemerken, wenn man eine Auflösung eines kieselsauren Alkali's, welches man durch Zersetzen eines zweifach-kohlensauren Salzes in der Rothglühhitze darstellte, der Luft aussetzt. Da die Kohlensäure der Atmosphäre kein freies Alkali zum Sättigen findet, so wirkt sie unmittelbar auf das Silicat ein und fällt daraus die Kieselsäure. Ich habe die durch Kohlensäure gebildete Kieselsäuregallerte gesammelt und ihre Eigenschaften geprüft; sie ist weiss, nicht durchscheinend; mit Säuren angerührt, scheint sie sich aufzulösen, obgleich sie in der Wirklichkeit nicht aufgelöst, sondern nur durchsichtig geworden ist.

Setzt man viel Wasser zu der Auflösung, so verliert sie ihre Durchsichtigkeit und man sieht sie in der Flüssigkeit in Form kleiner, weisser Flocken herumschwimmen. Uebrigens bleibt beim Filtriren die Kieselsäure gänzlich auf dem Filter, und wenn man das Filtrat abdampft, so enthält der Rückstand keine Kieselsäure.

Alle und selbst die schwächsten Säuren fällen die Kieselsäure aus ihren Lösungen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als in der Siedehitze. Ein Strom schwefliger Säure fällt sie bei gewöhnlicher Temperatur in derselben Form wie die Kohlensäure.

Kocht man Borsäure mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali, so fällt die Kieselsäure in weissen Flocken nieder. Diese Fällung findet selbst bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn man mit sehr concentrirten Lösungen operirt.

Die Pflanzensäuren, wie die Weinsäure und Citronensäure, fällen sie auf dieselbe Weise und in derselben Gestalt wie die Borsäure.

Ich prüfte ferner die Einwirkung einiger neutraler Körper, wie z. B. des Zuckers, die zuweilen Verbindungen mit den Alkalien eingehen. Wenn man eine Lösung von kieselsaurem Kali mit Zucker sieden lässt, so bildet sich ein Niederschlag von Kieselsäure, der aber jedenfalls durch Bildung von Säuren, die

*) Diese Eigenschaft ist in den Lehrbüchern der Chemie kaum erwähnt. Berzelius übergeht sie; Thénard sagt darüber nur: Selbst das kohlensaure Gas hat die Eigenschaft, das kieselsaure Kali zu zersetzen, woraus folgt, dass die Kieselsäure eine sehr schwache Säure ist.

bei der Einwirkung des überschüssigen Kali's auf den Zucker sich erzeugten, entstand. In der That nimmt die Auflösung in Folge der Bildung von *Sacchulminsäure* eine braune Farbe an.

Ueber den Zustand der durch Zersetzung des Fluorsiliciums erhaltenen Kieselsäure.

In den Lehrbüchern der Chemie findet man angegeben, dass die beim Einleiten von Fluorsilicium in Wasser gefällte Kieselsäure in Säuren vollkommen löslich sei. Berzelius drückt sich über diesen Gegenstand in seinem Lehrbuche folgendergestalt aus:

„Die Kieselsäure hat mit der Phosphorsäure die Eigenschaft gemein, zwei isomerische Modificationen zu bilden, von denen die eine, die durch Verbrennung des Kiesels unmittelbar hervorgebracht wird, die Eigenschaft besitzt, auf nassem Wege nicht auflöslich zu sein, so wie die damit gebildeten Verbindungen meistens selbst nicht von den stärksten Säuren zersetzt werden; die andere ist durch die Eigenschaft ausgezeichnet, in Säuren und selbst in nicht unbedeutender Menge in Wasser auflöslich zu sein. Man erhält diese Modification auf mehrfache Weise. In ihrem reinsten Zustande bildet sie sich durch Oxydation von Schwefelkiesel auf Kosten von Wasser; ferner erhält man sie, wenn man Fluorkieselgas von Wasser aufsaugen lässt, wobei sich die Kieselsäure in Gestalt einer gelatinösen Masse in Menge absondert."

Als ich die Auflöslichkeit der aus Fluorsilicium gefällten Kieselerde bestätigen wollte, überzeugte ich mich, dass die bis jetzt gemachten Beobachtungen ungenau waren. Ich sammelte zu diesem Behufe eine ziemlich beträchtliche Menge auf die erwähnte Weise dargestellter Kieselsäure auf einem Filter und wusch sie, um sie vollkommen von der anhängenden Kieselfluorwasserstoffsäure zu befreien. Darauf brachte ich verschiedene Mengen in mit Chlorwasserstoffsäure angefüllte Kolben und liess sieden.

Die Kieselsäure scheint nun zu verschwinden und sich gänzlich aufzulösen; filtrirt man aber die Flüssigkeit durch ein doppeltes Filter, so bleibt ein reichlicher Absatz von Kieselsäure auf dem Papier und das Filtrat enthält keine Spur derselben, da man beim Abdampfen zur Trockne nur schwache braune Rückstände erhält, die von Spuren Papier, welches die Säure mit sich fortnahm, herrühren.

Dieselbe Erscheinung, die ich bei der durch Kohlensäure gefällten Kieselsäure angab, ist auch in dem vorliegenden Falle zu bemerken. Beim Anrühren mit Chlorwasserstoffsäure wird die Kieselerde durchsichtig. Es geschieht also mit dieser Substanz dasselbe, was bei der Stärke, wenn man sie mit Wasser kocht, der Fall ist, deren Molecüle Wasser aufnehmen, durchsichtig werden und sich aufzulösen scheinen.

Ferner habe ich durch sehr genaue Versuche die Unlöslichkeit der durch Kieselfluorwasserstoffsäure erhaltenen Kieselerde dargethan, wenn dieselbe entweder unter der Luftpumpe oder in einem Strome trockner Luft getrocknet worden war. Ich wog verschiedene Mengen, die ich eine halbe Stunde lang mit ungleichen Volumen von Chorwasserstoffsäure hatte sieden lassen; die Flüssigkeit wurde filtrirt und zur Trockne verdampft. Ich theile einige meiner Versuche mit:

0,500 Grm. Kieselerde wurden mit 20 Cubikcentimetern Chlorwasserstoffsäure gekocht; 0,162 Grm. in 10 Cubikcentimetern und 0,116 Grm. in 25 Cubikcentimetern.

In allen diesen Fällen liess die saure, filtrirte und zur Trockne verdampfte Flüssigkeit keinen Rückstand von Kieselerde.

Es scheint mir daher aus meinen Beobachtungen hervorzugehen, dass einmal gefällte Kieselerde, gleichviel von welchem Ursprunge, immer unlöslich ist, und dass der Irrthum, in welchen bis jetzt alle Beobachter fielen, in der Eigenschaft der unter gewissen Umständen gefällten Kieselerde seinen Grund hat, beim Anrühren mit Säuren durchsichtig zu werden.

Der Hydratzustand der Kieselsäure.

Die bei Gegenwart von Wasser gefällte und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder im leeren Raume getrocknete Kieselsäure hält immer dieselbe Menge Wasser zurück, welches auch immer ihr Ursprung sein mag. Ich beobachtete dieses bei zahlreichen Versuchen mit Kieselerde, die aus kieselsaurem Kali durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Kohlensäure, und mit Kieselerde, die aus Fluorsilicium dargestellt worden war. Ich glühte verschiedene Mengen und bestimmte sorgfältigst den entstandenen Gewichtsverlust. Zu diesen Versuchen bediente ich mich kleiner Glasröhren, die an dem einen Ende geschlossen und völlig trocken waren. Operirt man in Schalen, so kann

man das Spritzen der Kieselerde nicht vermeiden, besonders wenn man die aus dem Fluorsilicium dargestellte Kieselerde glüht, die so leicht ist, dass der geringste Hauch sie wegtreibt.

Die Resultate meiner Versuche sind folgende:

Kieselerde, aus einer Lösung eines kieselsauren Alkali's durch Chlorwasserstoffsäure gefällt und im leeren Raume getrocknet:

I. 1,081 Grm. Substanz gaben 0,187 Grm. Wasser, entsprechend 17,2 p. C.

II. 0,602 Grm. Substanz gaben 0,102 Grm. Wasser, entsprechend 16,9 p. C.

III. 0,822 Grm. Substanz gaben 0,145 Grm. Wasser, entsprechend 17,6 p. C.

Durch Kohlensäure gefällte Kieselerde und im leeren Raume getrocknet:

I. 0,747 Grm. Kieselerde gaben 0,130 Grm. Wasser, entsprechend 17,4 p. C.

II. 0,703 Grm. Kieselerde gaben 0,120 Grm. Wasser, entsprechend 17,0 p. C.

Kieselerde, aus Fluorsilicium gefällt:

0,347 Grm. gaben 0,062 Grm. Wasser, entsprechend 17,8 p. C.

Diese so übereinstimmenden Resultate haben mich überzeugt, dass die verschiedenen Arten von Kieselerde, die ich dem Versuche unterwarf, eine bestimmte Verbindung von Wasser mit Kieselerde, d. h. dasselbe Hydrat bilden. Ich berechnete die Zusammensetzung nach der Formel des Siliciums SiO_3 und nach dem von Pelouze gefundenen Aequivalent 266,82 zu:

$$HO + SiO_3.$$

Wenn man diese Formel annimmt, so ist die durch die Berechnung gefundene Menge Wasser gleich 16,56 p. C., eine Zahl, die sich sehr den durch den Versuch gefundenen nähert.

Ich war begierig, die Einwirkung der allmählig verstärkten Wärme auf das Hydrat und den Gang seiner Zersetzung kennen zu lernen. Ich fand, dass bei 100° ein anderes, genau bestimmtes Hydrat der Kieselsäure erhalten wird, dessen Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$HO + 2SiO_3.$$

Ich brachte das erste Hydrat in kleine, trockne Kolben und setzte es längere Zeit einer Temperatur von einigen Graden über 100° in einem Wasserbade von Salzwasser aus, mit der Vorsicht,

das ausgetriebene Wasser von Zeit zu Zeit auszusaugen. Als durch Saugen keine Spur Feuchtigkeit mehr entdeckt werden konnte, bestimmte ich die Menge des Wassers, die noch in der Kieselerde enthalten war, und erhielt folgende Resultate:

I. 0,698 Grm. Kieselerde gaben 0,066 Wasser, entsprechend 9,4 p. C.

II. 1,099 Grm. Kieselerde gaben 0,094 Wasser, entsprechend 8,5 p. C.

III. 2,250 Grm. Kieselerde gaben 0,188 Wasser, entsprechend 8,3 p. C.

Die berechnete Zahl des Wassers für die Formel:

$$HO + 2SiO_3$$

ist 0,09.

Es geht daraus hervor, dass das Kieselerdehydrat $SiO_3 + HO$ bei einer Temperatur von 100° ein halbes Aequivalent Wasser verliert und in $HO + 2SiO_3$ übergeht.

Das Kieselerdehydrat:

$$3HO + 2SiO_3,$$

welches Ebelmen durch Zersetzung des Kieselsäureäthers erhielt, enthält ein halbes Aequivalent Wasser mehr als mein ersteres Hydrat. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass dieser Chemiker einen Kieselsäureäther erhielt, der meinem Hydrat entspricht, den Protokieselsäureäther ($AeO + SiO_3$).

Zur Entwässerung des Kieselsäurehydrates verfuhr ich dergestalt, dass ich dasselbe nach und nach einer immer höher gesteigerten Temperatur aussetzte; ich fand, dass es bei 120° nur noch 6 p. C. Wasser enthielt; bei 150° 4,2 p. C.; bei 220° in einem d'Arcet'schen Metallbade enthielt es nur 2,5 p. C. und endlich bei 370° nur Spuren.

Zersetzung der einfach- und zweifach-kohlensauren Alkalien durch Kieselsäure in der Siedehitze.

Sehr fein zertheilte Kieselerde zersetzt in der Siedehitze die Auflösungen der kohlensauren Alkalien. Sie bemächtigt sich der Base und macht die Kohlensäure frei. Dasselbe findet statt, wenn man mit doppelt-kohlensauren Alkalien operirt; um aber dasselbe Resultat zu erhalten, muss das Sieden der Flüssigkeit weit länger fortgesetzt werden. In der Auflösung hat man alsdann ein Gemenge von kieselsaurem und kohlensaurem Alkali;

concentrirt man die Flüssigkeit und behandelt sie vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man einen Niederschlag von gallertartiger Kieselerde. Ich bestätigte die Zersetzung der kohlensauren Alkalien durch Kieselerde, indem ich die Producte des Kochens durch Kalkwasser leitete, wobei eine bedeutende Trübung entstand.

Diese merkwürdige Eigenschaft der Kieselerde kommt ihr nicht nur in ihrem Hydratzustande zu, sondern selbst dann noch, wenn sie durch Glühen vollkommen getrocknet wurde, vorausgesetzt jedoch, dass sie sich im Zustande grosser Zertheilung befindet. Diese Eigenschaft erklärt uns auf einfache Weise, auf welche Weise Kieselerde sich in einer grossen Anzahl von Mineralwässern und besonders in heissen Quellen aufgelöst befindet. Dem Vorstehenden zufolge sieht man leicht ein, dass die Kieselerde, welche uns die Natur sehr häufig im Zustande der feinsten Zertheilung liefert, wenn sie sich auf dem Wege eines kohlensaure Alkalien enthaltenden Wassers befindet, sich darin auflösen kann.

Einwirkung der Metalloxyde auf die Kieselerde im Entstehungsmomente.

Wenn man die Auflösung eines Metallsalzes (des schwefelsauren Kupferoxydes, salpetersauren Silberoxydes, essigsauren Bleioxydes, schwefelsauren Eisenoxyduls u. s. w.) in eine Auflösung eines kieselsauren Alkali's giesst, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, der aus einem Gemenge von Kieselerdehydrat und kieselsaurem Metalloxyde besteht. Sammelt man den Niederschlag, wäscht ihn und behandelt ihn mit verdünnter Säure, so löst er sich zum grossen Theile. Nur die freie Kieselsäure bleibt zurück, während sich das kieselsaure Metalloxyd gänzlich auflöst. Beim Auflösen dieser metallischen Silicate muss sich nothwendigerweise ein Doppelchlorür des Metalls und des Siliciums bilden. Ich versuchte einige dieser Verbindungen krystallisiren zu lassen; es gelang mir aber nicht. Beim Abdampfen ihrer Lösungen unter der Luftpumpe erhält man nur Rinden ohne krystallinisches Ansehen, in welchen die Kieselsäure nur durch schwache Verwandtschaft zurückgehalten wird; denn versucht man sie in Wasser oder in Alkohol zu lösen, so scheidet sie sich zum grossen Theile ab. Diese Verbindungen

dienten mir jedoch im *statu nascenti*, sehr concentrirte Lösungen von Kieselerde in Chlorwasserstoffsäure frei von jedem andern Salze darzustellen; ich erhielt diese Auflösungen folgendermaassen:

Ich stellte kieselsaures Kupferoxyd durch Fällen einer Lösung von Kupferchlorid mit kieselsaurem Kali dar, wusch den Niederschlag durch Abgiessen aus, um ihn schnell von dem Chlorkalium zu befreien, und löste ihn in Chlorwasserstoffsäure. Darauf filtrirte ich die Lösung und leitete einen Strom Schwefelwasserstoffgas hindurch, welcher alles Kupfer fällte. Ich filtrirte das Schwefelkupfer ab und hatte so eine vollkommen helle Auflösung von Kieselerde in Chlorwasserstoffsäure. Sie wurde bis zum Sieden erhitzt, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen. Sie ist sehr sauer; mit Ammoniak oder Kali behandelt, fällt daraus gallertartige Kieselsäure. Beim Abdampfen im luftleeren Raume über Aetzkalk giebt sie vollkommen krystallisirtes Kieselsäurehydrat.

Diese Krystalle bestehen aus Nadeln, oder sehr feinen, sternförmig gruppirten Fäden; sie sind vollkommen weiss, durchsichtig und von grossem Glanze*). Man erhält sie mit amorphem Kieselsäurehydrat gemengt, von anscheinend krystallinischem Ansehen, ähnlich dem Milchquarz. Um sie von der anhängenden Chlorwasserstoffsäure zu befreien, wäscht man sie mit destillirtem Wasser, bis das Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. Nach dem Trocknen im leeren Raume bestimmte ich die Menge des in ihnen enthaltenen Wassers.

0,312 Grm. dieser Krystalle gaben 0,050 Wasser, entsprechend 16,0 p. C.

Sie haben mithin dieselbe Zusammensetzung als das Kieselsäurehydrat, welches man durch Fällen der kieselsauren Alkalien erhält.

Ihre Formel ist:

$$HO + SiO_3.$$

Es ist bemerkenswerth, dass sie selbst nach der vollständigen Entwässerung ihre Krystallform unverändert beibehalten.

---

*) Beim Anrühren mit Wasser zertheilen sie sich und man sieht sie in Gestalt kleiner, einzelner, amiantähnlicher Fäden in der Flüssigkeit *umherschwimmen*.

Schlüsse.

Es geht also aus meinen Beobachtungen hervor:

1) dass die Kieselsäure nur im *statu nascenti* in Säuren löslich ist, wenn ihre Molecüle sich entfernt genug von einander befinden oder mit überschüssiger Säure umgeben sind;
2) dass die einmal gefällte Kieselsäure sich in Säuren nicht wieder auflöst, sie mag nun durch Fällen eines kieselsauren Alkali's durch eine Säure oder aus dem Fluorsilicium durch Wasser dargestellt worden sein;
3) dass die schwachen Säuren, wie die Kohlensäure, schweflige Säure, Borsäure, so wie die organischen Säuren, die kieselsauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen und die Kieselerde daraus entweder als Gallerte, oder in gallertartigen Flocken fällen;
4) dass die fein zertheilte Kieselsäure, sowohl im wasserfreien, als im wasserhaltigen Zustande, die in Wasser aufgelösten kohlensauren Alkalien in der Siedehitze zu zersetzen vermag und sich dabei in der Flüssigkeit auflöst;
5) dass die bei gewöhnlicher Temperatur aus der Auflösung eines kieselsauren Alkali's oder des Fluorsiliciums gefällte Kieselsäure ein Hydrat von bestimmter Zusammensetzung ist, dessen Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$HO + SiO_3;$$

dass ferner dieses Hydrat bei einer Temperatur von 100° ein halbes Aequivalent Wasser verliert und in eine andere Verbindung:

$$HO + 2SiO_2$$

übergeht;
6) dass, wenn man eine Auflösung eines kieselsauren Alkali's mit einer Metalloxydlösung behandelt, ein Niederschlag erhalten wird, der aus einem Gemenge von Kieselsäurehydrat und kieselsaurem Metalloxyd besteht; dass ferner letzteres vollständig durch Mineralsäuren aufgelöst wird, während die freie Kieselsäure ungelöst bleibt;
7) dass man sich nach Belieben eine helle, sehr kieselsäurereiche Lösung in Chlorwasserstoffsäure verschaffen kann, wenn man in letzterer Säure kieselsaures Kupferoxyd löst und das Kupfer daraus durch Schwefelwasserstoff fällt, und

8) dass die Auflösung der Kieselsäure in Chlorwasserstoffsäure, langsam unter der Luftpumpe verdampft, Kieselsäurehydrat giebt, welches schön in sehr feinen, durchsichtigen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt ist.

XXIV.

Ueber die Bestimmung der Magnesia durch phosphorsaures Natron und die der Phosphorsäure durch Magnesia.

H. Rose hat der Berliner Academie eine Abhandlung des Herrn Weber über diesen Gegenstand vorgelegt, deren Inhalt folgender ist:

Bei der Bestimmung der Magnesia durch phosphorsaures Natron oder der der Phosphorsäure durch Magnesia zeigen sich Erscheinungen, die bisher unbeachtet geblieben sind, die aber bei Analysen phosphorsaurer Salze das Resultat sehr beeinträchtigen können. Wird nämlich geglühte phosphorsaure Magnesia oder auch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Säuren aufgelöst, so kann dieselbe nicht wieder durch Ammoniak vollständig gefällt werden. In der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist noch Magnesia enthalten, und phosphorsaures Natron bringt daher einen Niederschlag hervor. Der dabei stattfindende Verlust beträgt je nach den verschiedenen Umständen 2 — 8 p. C. Sind viele ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit enthalten, so wird die Fällung vollständiger bewirkt und der Verlust dabei ist geringer, als wenn diess nicht der Fall ist.

Aus mehreren darüber angestellten Versuchen geht hervor, dass die Ursache dieser nicht vollständigen Fällbarkeit der in Säuren aufgelösten phosphorsauren Magnesia durch Ammoniak die ist, dass in der Auflösung der geglühten phosphorsauren Magnesia sowohl, wie in der der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, nicht die dreibasische Phosphorsäure, sondern die zweibasische, die Pyrophosphorsäure, enthalten ist, die aber mit der Magnesia keine so unlösliche Verbindung bildet als die zuerst genannte.

Wird ein pyrophosphorsaures Salz mit einer Säure behandelt, so wird zwar hierbei die Pyrophosphorsäure durch Aufnahme eines Atoms Wasser in die dreibasische Verbindung übergeführt, doch findet diese Umwandlung selbst bei sehr langer Einwirkung der Säure nur unvollständig statt. Am vollständigsten von allen Säuren wird diess durch die concentrirte Schwefelsäure bewirkt, wie diess die hierüber angestellten Versuche beim pyrophosphorsauren Natron und der Magnesia bewiesen haben.

Bei zwei Versuchen, in der Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons die Phosphorsäure durch Magnesia zu bestimmen, wurden anstatt 100 p. C. das eine Mal 95,26 p. C. und das zweite Mal 94,34 p. C. $\dot{Mg}_2\ddot{\ddot{P}}$ erhalten, während man bei der Bestimmung der Phosphorsäure in der Auflösung des krystallisirten phosphorsauren Natrons oder überhaupt der dreibasisch-phosphorsauren Salze genau die entsprechende Menge der pyrophosphorsauren Magnesia erhält.

Bei der Behandlung des geglühten phosphorsauren Natrons mit Chlorwasserstoffsäure, in der Absicht, dasselbe in die dreibasische Verbindung überzuführen, wurden 98,22 p. C. $\dot{Mg}_2\ddot{\ddot{P}}$, mit Salpetersäure 98,17 p. C., mit concentrirter Schwefelsäure 99,43 p. C. $\dot{Mg}_2\ddot{\ddot{P}}$ erhalten.

Da in der Auflösung der geglühten pyrophosphorsauren Magnesia in Säuren dieselben Umstände stattfinden, so ist es leicht begreiflich, warum dieselbe durch Ammoniak nicht vollständig wieder gefällt werden kann, und dass in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit phosphorsaures Natron wiederum einen Niederschlag erzeugt.

Wird phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in einer Säure aufgelöst, so wird ebenfalls Pyrophosphorsäure abgeschieden, indem die zur Auflösung angewendete Säure das dritte Atom Base, das Ammoniak, fortnimmt. In der Auflösung ist dann pyrophosphorsaure Magnesia oder freie Phosphorsäure mit 2 Atomen Wasser enthalten. Diese auf nassem Wege abgeschiedene Pyrophosphorsäure wird aber leichter, obgleich auch nicht vollständig, durch Einwirkung der zur Auflösung angewendeten Säure in die dreibasische Verbindung übergeführt, als die geglühte Pyrophosphorsäure. Daher kommt es, dass, wenn phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in einer Säure aufgelöst wird, diese durch

Ammoniak vollständiger wieder gefällt werden kann, als diess unter gleichen Umständen bei der geglühten pyrophosphorsauren Magnesia der Fall ist.

Die Auflösung des salpetersauren Silberoxydes giebt bekanntlich ein sicheres Mittel an die Hand, zu prüfen, mit welcher von den beiden Verbindungen der Phosphorsäure man es zu thun hat. Löst man pyrophosphorsaure Magnesia oder phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Salpetersäure auf und setzt zu dieser Auflösung salpetersaures Silberoxyd, so erhält man bei sehr vorsichtiger Neutralisation der Flüssigkeit mit Ammoniak den gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd. Stellt man aber den Versuch in anderer Weise an, so wird man sich überzeugen, dass bei der Auflösung des Magnesiasalzes in einer Säure Pyrophosphorsäure abgeschieden worden ist, die aber grösstentheils durch den Einfluss der freien Säure in die dreibasische Verbindung wieder übergeführt worden ist. Derjenige Theil aber, der diese Umwandlung noch nicht erfahren hat, kann durch das charakteristische weisse Silbersalz erkannt werden.

Wird zu diesem Zwecke phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Salpetersäure aufgelöst, durch Ammoniak wieder gefällt, nach längerem Stehen der Niederschlag abfiltrirt, zur abfiltrirten Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd gesetzt und hierauf die ammoniakalische Flüssigkeit sehr vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirt, so entsteht bei dem in dieser Flüssigkeit nur geringen Gehalte an Pyrophosphorsäure eine weisse Trübung, die aber nach einiger Zeit deutlich erkennbare weisse Flocken abgesetzt hat. Wird zu diesem Versuche geglühte pyrophosphorsaure Magnesia angewendet, so ist die Abscheidung des weissen pyrophosphorsauren Silberoxydes besser erkennbar, da hierbei ein grösserer Theil Pyrophosphorsäure unverändert geblieben ist.

Die Pyrophosphorsäure zeigt keine grosse Neigung, Verbindungen mit 3 Atomen Base einzugehen, wenigstens ist das dritte Atom Base mit sehr loser Verwandtschaft gebunden. Nur in dem einen Falle, wo man Phosphorsäure oder ein phosphorsaures Salz mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron geschmolzen hat, behält sie das dritte Atom Base, das auf keine Weise abgeschieden werden kann. Man kann hingegen eine Auflösung von rophosphorsaurem Natron sehr lange mit Wasser stehen lassen, es *mit kochen*, ja selbst mit einer Auflösung von kohlensaurem

Natron kochen und damit bis zur Trockne eindampfen, ohne die dreibasische Verbindung hervorzubringen.

Soll daher in einem phosphorsauren Salze die Phosphorsäure durch Magnesia abgeschieden und bestimmt werden, und sie ist nicht als dreibasische Verbindung darin enthalten, so muss das phosphorsaure Salz mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron geschmolzen werden. Es kann diess in allen Fällen ausgeführt werden, wenn die Phosphorsäure mit den Alkalien oder denjenigen Metalloxyden verbunden ist, die durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt werden; es gelingt aber nicht, die Phosphorsäure in ihren Verbindungen mit den alkalischen Erden in die dreibasische Verbindung überzuführen, da diese dadurch nicht vollständig zerlegt werden. Der einzige Weg also, die pyrophosphorsaure Magnesia in ihrer Auflösung durch Ammoniak wieder vollständig fällen zu können, ist der, sie einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen, wodurch sie nach ihrer Auflösung durch Ammoniak beinahe ganz wieder gefällt werden kann.

Die Niederschläge, welche die dreibasische und die zweibasische Phosphorsäure mit der Magnesia erzeugt, unterscheiden sich in ihren äusseren Eigenschaften wesentlich von einander. Erstere sind körnig-krystallinisch und senken sich, besonders beim Erwärmen, sehr bald zu Boden, letztere sind flockig-voluminös und bleiben lange Zeit in der Flüssigkeit suspendirt. Kleine Quantitäten Pyrophosphorsäure können in ihren Auflösungen gar nicht durch Magnesia erkannt und abgeschieden werden.

XXV.

Ueber die Schwefelphosphorsäure und das Phosphoroxychlorür.

Von

Adolph Wurtz.

(Ann. de Chim. et de Phys. XX, 472.)

In einer Abhandlung, die ich vor einiger Zeit veröffentlichte, zeigte ich, dass die Zusammensetzung der phosphorigen Säure und der unterphosphorigen Säure keineswegs so einfach sei, als man gewöhnlich annimmt.

Ich nahm an, dass diese Säuren unter ihren Elementen eine gewisse Menge Wasser enthielten, die nicht durch Basen ersetzt werden könne, und demnach das Molecül dieser Säuren ein wirklich ternäres sei.

Ich stellte zwei neue Verbindungen des Phosphors dar, deren Molecül gleichfalls ternär war; die eine derselben lässt sich als Phosphorchlorid betrachten, in welchem 2 Aequivalente Chlor durch 2 Aequivalente Sauerstoff ersetzt sind; sie ist demnach Phosphoroxychlorür, analog dem Chlorsulfuret Sérullas's. Die andere ist Phosphorsäure, in welcher 2 Aequivalente Sauerstoff durch 2 Aequivalente Schwefel ersetzt sind und der ich den Namen *Schwefelphosphorsäure* gab; ihrer Zusammensetzung nach scheint sie der Sulfoxyarseniksäure von Bouquet und Cloez analog zu sein.

Schwefelphosphorsäure.

Ich erhielt diese Säure in Verbindung mit Natron, mit welchem sie ein bestimmtes Salz bildet. Um sie darzustellen, verfährt man folgendermaassen.

Sérullas's Chlorsulfuret wird mit überschüssiger Natronlauge mittlerer Concentration behandelt, das Ganze in einen Destillirapparat gebracht und im Wasserbade erwärmt. Es entsteht bald eine Art von Sieden, die anzeigt, dass die Reaction kräftig vor sich geht; zu gleicher Zeit geht ein Theil des Chlorsulfurets mit Wasserdämpfen in die Vorlage über; ausserdem schwärzt sich die Aetzlauge, die fast immer Metallsalze enthält, durch gebildete Schwefelmetalle. Später wird diese Erscheinung erklärt werden. Wenn alles Chlorsulfuret verschwunden ist, lässt man die Flüssigkeit erkalten, die gewöhnlich den Tag darauf zu einer Masse gesteht; die entstandenen Krystalle lässt man abtropfen, wäscht sie mit wenigem Wasser und reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren. Folgende Gleichung macht die Reaction deutlicher:

$$P(Cl_3S_2) + 6NaO = P(O_3S_2) + 3NaO + 3ClNa.$$

Es ist erforderlich, überschüssiges Natron auf das Chlorsulfuret einwirken zu lassen, so dass die Flüssigkeit nach beendigter Reaction noch stark alkalisch ist. Wenn man zu lange Zeit das Sieden der Flüssigkeit mit Chlorsulfuret im Ueberschusse fortsetzen wollte, so würde letzteres nach Zersetzung der Hälfte des Natrons, um mit der andern Hälfte ein basisches Salz zu

bilden, endlich das Wasser zersetzen. Die Flüssigkeit würde bald neutral, darauf sauer werden, und man erhielte keine Spur von schwefelphosphorsaurem Salz, denn die freie Schwefelphosphorsäure zersetzt sich mit grosser Leichtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelwasserstoff und in Phosphorsäure, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$PO_2S_2 + 3HO + 2HO = PO_5 + 3HO + 2HS.$$

Dieser Umstand erklärt, warum Sérullas annehmen konnte, dass das Phosphorchlorsulfuret, wenn es mit Wasser behandelt wird, sich in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff zersetze, und dass es Schwefelmetalle und phosphorsaure Salze liefere, wenn man es auf Alkalien einwirken lässt.

Schwefelphosphorsaures Natron ist in siedendem Wasser leicht löslich und setzt sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Form glänzender sechsseitiger Tafeln ab. Um diese Krystalle ausgebildet zu erhalten, muss man verdünnte Lösungen erkalten lassen.

Bekanntlich giebt es ein dreibasisch-phosphorsaures Natron, dessen Formel nach Graham ist:

$$PO_5 + 3NaO + 24HO.$$

Dieses Salz krystallisirt in graden Prismen und ist seiner Zusammensetzung nach dem schwefelphosphorsauren Salz analog; merkwürdigerweise aber sind die beiden Salze nicht isomorph.

Die Krystalle des schwefelphosphorsauren Natrons effloresciren in trockner Luft; sie sind in Alkohol unlöslich.

Die Analyse dieses Salzes gab mir folgende Resultate:

I. 1,019 Grm., durch ein Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Kali oxydirt, gaben 0,620 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,468 Grm. Substanz gaben 0,268 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 2,152 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,172 Grm. Wasser.

IV. 1,523 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,699 Grm. Wasser.

V. 1,269 Grm. Substanz gaben 0,887 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd, entsprechend 0,464 Grm. metallischem Eisen.

VI. 1,102 Grm., durch Salpetersäure oxydirt und mit Chloreisen und überschüssigem Ammoniak behandelt, gaben beim Abdampfen der filtrirten und mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit 0,605 Grm. schwefelsaures Natron.

Diese Analysen geben in hundert Theilen:

Phosphor	7,5	
Schwefel	8,39	8,84
Natron	24,06	
Wasser	54,46	54,10.

Die Formel:

$$PO_3S_2 + 3NaO + 24HO$$

erfordert:

Phosphor	8,04
Schwefel	8,04
Sauerstoff	6 05
Natron	23,58
Wasser	54,29
	100,00.

Die Schwefelphosphorsäure ist demnach eine dreibasische Säure wie die gewöhnliche Phosphorsäure.

Die Auflösung des schwefelphosphorsauren Natrons ist stark alkalisch, wie das entsprechende phosphorsaure Salz.

Chlor, Brom und Jod zersetzen es augenblicklich, machen den Schwefel frei und bemächtigen sich eines Theils des Natriums; die Flüssigkeit wird sauer und es bildet sich ein Phosphat, wie man aus folgender Gleichung sieht:

$$PO_3S_2 + 3NaO + HO = (PO_5 + NO) + 2HO + 2ClNa + S_2 + HO.$$

Salpetersäure, selbst sehr verdünnte, wirkt ähnlich. Das schwefelphosphorsaure Salz wird in phosphorsaures umgewandelt und es scheidet sich Schwefel aus.

Die nicht oxydirenden Säuren zersetzen das schwefelphosphorsaure Natron und machen die Schwefelphosphorsäure frei. Beim Sieden der Flüssigkeit zersetzt sie sich in Schwefelwasserstoff und in Phosphorsäure.

Selbst die schwächsten Säuren bewirken diese Zersetzung; man braucht nur das alkalische schwefelphosphorsaure Natron durch Essigsäure zu neutralisiren, so wird sich sogleich ein Schwefelwasserstoffgeruch verbreiten und man erhält durch vorsichtiges Abdampfen eine reichliche Menge gewöhnliches phosphorsaures Natron.

Es war mir nicht möglich, schwefelphosphorsaures Kali in reinem Zustande zu erhalten. Dieses Salz bildet sich unter denselben Bedingungen wie das Natronsalz, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt nur schwierig. Bis jetzt ist es mir noch *nicht gelungen*, es frei von Chlorkalium zu erhalten, welches zu

gleicher Zeit durch die Zersetzung des Phosphorchlorsulfurets durch das Kali entsteht. Die schwefelphosphorsauren Salze des Kalkes, Baryts und Strontians sind in Wasser unlöslich. Das Nickel- und Kobaltsalz sind gleichfalls unlöslich und schwärzen sich beim Sieden. Das Eisenoxydsalz ist ein gallertartiger Niederschlag von dunkelrother Farbe, der sich beim Sieden nicht verändert. Das schwefelphosphorsaure Bleioxyd ist im Augenblicke des Fällens weiss, wird aber nach einigen Stunden schwarz, indem sich Schwefelblei und Phosphat bilden und die Flüssigkeit sauer wird:

$$PO_2S_2 + 3PbO = PO_5 + PbO + 2SPb.$$

Diese Zersetzung geht bei einer Temperatur von 100° augenblicklich vor sich.

Das schwefelphosphorsaure Kupferoxyd zersetzt sich noch leichter, das Silber- und das Quecksilbersalz existiren nicht. Wenn man eine Auflösung von schwefelphosphorsaurem Natron zu einem Silbersalze giesst, so erhält man sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber.

Die Reactionen der Schwefelphosphorsäure haben demnach viel Aehnlichkeit mit denen der unterschwefligen Säure, deren Zusammensetzung öfters der Gegenstand von Discussionen war. Hinsichtlich der Zusammensetzung der Schwefelphosphorsäure kann kein Zweifel mehr bleiben.

Gewiss ist dieselbe Phosphorsäure, in welcher zwei Aequivalente Sauerstoff durch zwei Aequivalente Schwefel ersetzt sind. Wendet man diese Ansicht auch auf die unterschweflige Säure an, so wird man zu der Annahme veranlasst, diese Säure für Schwefelsäure zu halten, in welcher ein Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Schwefel ersetzt ist. Diese schon seit längerer Zeit von Persoz aufgestellte Ansicht erhält also hierdurch eine neue Stütze, wenn es überhaupt erlaubt ist, den Beweisen aus der Analogie Werth zuzuschreiben.

Phosphoroxychlorür.

Es ist bekannt, dass Phosphorchlorid, mit einer grossen Menge Wasser behandelt, letzteres mit vieler Heftigkeit zersetzt; es entwickeln sich reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, und Phosphorsäure bleibt aufgelöst zurück. Zuweilen, wenn man mit sehr *grossen Mengen Chlorid* operirt, kommt es vor, dass

sich dieser Körper zu einer Flüssigkeit auflöst, die im Wasser zu Boden sinkt und sich endlich wieder auflöst. Die Sache selbst war längst bekannt, aber falsch interpretirt worden; man hatte angenommen, die durch die Einwirkung des Wassers auf das Phosphorchlorid entstandene Flüssigkeit sei Chloridhydrat, während sie in der That Phosphoroxychlorür ist.

Um es auf bequeme Weise darzustellen, braucht man nur Phosphorchlorid in einer schlecht verkorkten Flasche oder in einem langhalsigen Ballon, in welchen man von Zeit zu Zeit eine mit Wasser gefüllte Röhre bringt, sich selbst zu überlassen. Auf diese Weise befindet sich das Chlorid in einer Atmosphäre von Wasserdampf, löst sich allmählig zu einer Flüssigkeit auf und entwickelt unaufhörlich Chlorwasserstoffsäure. Die Reaction lässt sich leicht durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$PCl_5 + 2HO = P(Cl_3 O_2) + 2HCl.$$

Wenn alles Chlorid verschwunden ist, unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, mit der Vorsicht, die ersten Producte zu entfernen, die viel überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthalten. Der Siedepunct steigt schnell bis auf 110°, wo er sich hält. Das Chloroxyd geht bei dieser Temperatur über. In reinem Zustande ist es eine farblose, die Lichtstrahlen stark brechende Flüssigkeit; ihr Geruch ist stechend und erinnert an den des Phosphorchlorürs. Ihre Dichtigkeit ist 1,7 bei 12°. Sie siedet bei 110°. An der Luft verbreitet sie weisse Dämpfe. Mit Wasser zusammengebracht, fällt sie zuerst zu Boden, löst sich aber darauf unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Bildung von Phosphorsäure auf.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Oxychlorür nicht angegriffen, selbst wenn man es in einer Atmosphäre dieses Gases dem Sonnenlicht aussetzt.

Mit Ammoniak bildet es eine feste, weisse Verbindung, auf welche ich bei einer andern Gelegenheit zurückkommen werde.

Die Formel des Oxychlorürs ist:

$$P(Cl_3 O_2).$$

Meine Analysen gaben mir:

I. 0,907 Grm. Oxychorür, in Wasser gelöst, gaben 2,536 Grm. Chlorsilber.

II. 0,671 Grm. gaben 1,878 Grm. Chlorsilber.

III. 1,733 Grm. Oxychlorür wurden in Wasser gelöst, die Auflösung in einer Platinschale abgedampft und darauf gelinde erhitzt, um alle Chlorwasserstoffsäure zu vertreiben. Durch Zusatz von 2,002 Grm. Bleiglätte und Rothglühen erhielt ich 2,799 Grm. Phosphat, welches 0,797 Grm. Phosphorsäure enthielt.

IV. 0,973 Grm. Oxychlorür, auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,444 Grm. Phosphorsäure.

In hundert Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Chlor	69,0	68,9		
Phosphor	„	„	20,0	20,5.

Die Formel:

$$P\,(Cl_3\,O_2)$$

verlangt:

Chlor	68,8
Phosphor	20,7
Sauerstoff	10,5
	100,0.

Die Dichtigkeit des Dampfes des Oxychlorürs ist 5,40.

Die Einzelheiten des Versuches sind:

Gewichtszunahme des Ballons	0,742
Inhalt des Ballons	228 Cb.C.
zurückgebliebene Luft	0
Temperatur des Dampfes	150°
Temperatur der Luft	8°
Barometerstand	756,5 Millim.

Das Aequivalent des Phosphoroxychlorürs entspricht also vier Volumen Dampf.

Man hat nämlich:

1 Volumen	Phosphordampf	4,42
6 „	Chlor	14,64
2 „	Sauerstoff	2,21
		21,27

$$\frac{21,27}{4} = 5,32.$$

Cahours hat die interessante Beobachtung gemacht, dass das Molecül des Phosphorchlorids 8 Volumina Dampf giebt. Zur Erklärung dieses merkwürdigen Falles nimmt er an, dass das Chlorid aus der Vereinigung von 4 Volumen Chlorür mit 4 Volumen Chlor, ohne Verdichtung, entstanden wäre.

Wenden wir Cahours's Ansicht auf das Oxychlorür an, so finden wir, dass dasselbe aus der Verbindung von 4 Volumen Chlorür mit 2 Volumen Sauerstoff entstanden sei, wobei die *6 Volumina auf 4 reducirt* worden wären. Die Verdichtung hätte

also ein Drittel betragen, wie man es so häufig bei Verbindung zweier Gase beobachtet.

Nach dem Vorstehenden könnte man das Phosphorchlorid und das Oxychlorür, im Sinne der dualistischen Theorie, als Verbindungen des Chlorürs mit Chlor und Sauerstoff betrachten; eine solche Annahme wäre aber bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft nicht wahrscheinlich, denn Niemand wird heutzutage aufstellen wollen, dass das Phosphoroxychlorür ein Oxyd des Chlorürs sei.

Es scheint mir, man könne das Molecül des Phosphorchlorids nach Art der organischen Verbindungen betrachten. Die elementaren Molecüle, die durch ihre Vereinigung die Verbindung bilden, sind so gruppirt, dass im Zustande des Gleichgewichts zwei Chlormolecüle eine verschiedene Lage einnehmen und durch eine weniger kräftige Affinität gehalten werden, als die drei anderen. Auf diese Weise kann man leicht diese zwei Aequivalente Chlor durch zwei Aequivalente Schwefel oder Sauerstoff ersetzen. Die Vereinigung sämmtlicher Molecüle kann nichtsdestoweniger eine einzige Gruppe bilden, obgleich man markirte Unterschiede in der Natur und dem Zustande des Gleichgewichts der Elemente bemerkt. Alle Theile eines und desselben Gebäudes sind nicht nothwendig homogen, und Steine des Gipfels und der Seiten können gewiss leichter herausgenommen werden, als solche, die sich am Grunde befinden.

Wenn man einige der Phosphorverbindungen, die ich früher untersuchte, näher betrachtet, so kann man gewisse Beziehungen zwischen ihnen nicht verkennen. Nimmt man das Phosphorchlorid als Ausgangspunct an, so kann man eine Reihe bilden, deren Glieder alle demselben Typus angehören und von denen einige direct von den anderen abgeleitet werden können. Man hat:

Phosphorchlorid	$P\,Cl_5$
Sérullas's Chlorsulfuret	$P\,(Cl_3\,S_2)$
Phosphorsulfid	$P\,S_5$
Phosphoroxychlorür	$P\,(Cl_3\,O_2)$
Gerhardt's Phosphorchloramid	$P\,(Cl_3\,Ad_2)$?
Phosphorsäure	$P\,O_5 + 3\,H\,O$
Schwefelphosphorsäure	$P\,(O_3\,S_2) + 3\,HO$
phosphorige Säure	$P\,HO_4 + 2\,HO$
unterphosphorige Säure	$P\,H_2\,O_3 + HO$.

In der Absicht, diese Reihe zu vervollständigen, habe ich viele Versuche unternommen. Ich versuchte, das Chlorbromür PCl_3Br_2, das Chlorjodür PCl_3J und das Chlorcyanür PCl_5Cy_2 darzustellen, aber alle diese Versuche gaben mir nur negative Resultate.

Ich habe dabei gezeigt, dass 1) das Jod sich nicht direct mit dem Phosphorchlorür verbindet und dass es den Schwefel nicht aus dem Chlorsulfuret verdrängt, 2) dass Jodwasserstoffsäure das Phosphorchlorid in Chlorür, Jod und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, 3) dass das Cyanquecksilber, mit Phosphorchlorid destillirt, Chlorür und gasförmiges Chlorcyan giebt.

XXVI.

Ueber den rothen Schneefall mit Föhn im Pusterthale in Tyrol am 31sten März dieses Jahres, dessen Eigenthümlichkeit und sehr merkwürdigen Anschluss an die atlantischen Staubmeteore.

Von
Ehrenberg.

(Aus d. Berichten d. Berl. Academie.)

Am 31. März d. J. 1847 „fiel zu St. Jacob in Defereggen (Tefferecken) *) bei Südwind zwischen 10 und 11 Uhr Mittags ein farbiger Schnee, der der ganzen Wintergegend einen sonderbaren Anstrich gab. Man suchte diesen fremden Stoff zu gewinnen und bekam auf ungefähr 2 Quadratklaftern 103 Gran von einer ungemein feinen Erdart, die im trocknen Zustande geschmacklos, mit äusserst feinem, glänzendem Sandstaube vermischt ist und ziegelfarbig aussieht. Dieselbe Erscheinung erstreckte sich über den ganzen Landgerichtsbezirk Windisch Matray und bis in die Gegend von Lienz, wie mündliche Berichte melden“ **).

*) Nach den Geographen (Stieler's Atlas) heisst der Ort das *Tefferecken-Thal*, am Bache Tefferecken.

**) Diese Nachricht wurde zuerst im Tyroler Boten vom 15. April gegeben, dann ist die Erscheinung von Hrn. Jos. Oellacher in der *Wiener Zeitung vom 2. Juni d. J.* ausführlich erläutert worden.

Von diesem rothen Schneestaube hat sich Hr. Jos. Oellacher, Apotheker in Innspruck, durch den Curat zu St. Jacob in Tefferecken, Hrn. Ignaz Villplaner, zu einer chemischen Prüfung zu verschaffen gesucht. Dieser wissenschaftlich aufmerksame Geistliche hat am Tage des Schneefalles selbst und später am 20. April dergleichen Staub aus dem Schnee gesammelt und sandte etwa 50 Gran von beiden Massen an Hrn. Oellacher.

Hr. Oellacher fand beim Sieben der Substanz einen Rückstand von glatten, cylindrischen Fasern, die er für Samenwolle, zumeist ähnlich der des *Pappus* der *Centaurea benedicta*, hielt.

Der im März selbst sogleich gesammelte reinste Staub hatte eine ziegelrothe, in's Bräunliche ziehende Farbe, war sehr fein zertheilt, wie geschlämmtes Pulver, knirschte zwischen den Zähnen, entwickelte, im Kolben erhitzt, zuerst Wasserdämpfe, ward dann schwarz und stiess unter Bildung eines braunen Oels empyreumatische Dämpfe aus, die ein geröthetes feuchtes Lakmuspapier augenblicklich blau färbten. Von Chromgehalt fand sich keine Spur. Die chemischen Bestandtheile waren in 100 Theilen:

	Schneestaub.	Saharasand.
Kieselerde	7,72	2,59
kohlensaure Kalkerde	20,48	4,34
kohlensaure Bittererde	5,54	0,90
Eisenoxyd	8,50	0,92
Alaunerde	4,65	1,25
Kali	1,60	0,33
Chlornatrium	0,06	0,09
Chlorcalcium, Chlormagnesium, salpetersaure Salze	Spuren	Spuren
wasserhaltige stickstoffreiche organ. Materie	4,15	0,93
unverwitterte Bestandtheile	47,30	88,15
	100,00	100,00.

Wegen beigemengter Pflanzenwolle und der stickstoffreichen organischen Materien hält Hr. Oellacher den Staub für terrestrisch, nicht für kosmisch.

In Rücksicht auf die sehr allgemein angenommene, aber bisher noch nicht direct erwiesene Meinung, dass der Siroccostaub, von Süden kommend, aus Africa stamme, fand sich Hr. Oellacher veranlasst, eine im Tyroler Nationalmuseum zu Innspruck durch den Hrn. Grafen von Künigl niedergelegte Probe eines rothen africanischen Wüstensandes, angeblich aus der Sahara, ebenfalls chemisch zu prüfen. Hr. Oellacher ist dadurch zu dem Re*sultate gelangt*, dass der rothe Saharastaub allerdings genau die-

selben chemischen Bestandtheile enthalte als der obige Schneestaub, wenn man nur die unverwitterten Bestandtheile, deren sehr viel mehr im Wüstensande seien, ausser Acht lasse. Durch den (Luft-) Schlämmungsprocess der Atmosphäre glaubt Hr. Oellacher diese Differenz der weiter getragenen feineren Masse hinreichend erläutert und erklärt sich überzeugt, dass ein dem von ihm untersuchten ähnlicher africanischer Wüstensand das Material zu dem Schneestaubfalle in Tyrol geliefert haben müsse, da auch ein ähnlicher Seesalz-, Kalk- und Stickstoffgehalt beide verbinde. Somit glaubt der Hr. Verf. zum ersten Male die wirkliche africanische Natur des Sciroccostaubes nachgewiesen zu haben, denn die verwitterten Bestandtheile, allein genommen, gaben folgendes Schema:

	Schneestaub.	Saharasand.
Kieselerde	15,24	23,67
kohlensaure Kalkerde	40,49	39,67
kohlensaure Bittererde	10,94	8,23
Eisenoxyd	16,70	8,41
Alaunerde	9,18	11,42
Kali	3,15	7,58
Chlornatrium	0,06	0,09
Chlorcalcium, Chlormagnesium, schwefelsaure Salze	Spuren	Spuren
wasserhaltige stickstoffreiche organ. Materie	4,15	0,93
	100,00	100,00.

Da die mikroskopische Untersuchung mehrerer ähnlicher Staubmeteore ein von dieser chemischen völlig verschiedenes Resultat ergeben hatte, so erschien es mir wissenschaftlich nicht ohne grösseres Interesse, mich zu bemühen, darüber Klarheit zu erlangen, ob der hervortretende Unterschied in der Untersuchung oder in der Substanz liege, da ja allerdings sehr ähnliche Erscheinungen durch ganz verschiedene ursächliche Bedingungen und Elemente hervorgebracht werden konnten, deren Erörterung hier von besonderer wissenschaftlicher Wichtigkeit war.

Ich habe mich daher im Juli an Hrn. Oellacher mit der Anfrage gewendet, ob es wohl möglich sei, eine, wenn auch noch so kleine Probe der Staubart jenes Schneefalles, so wie des von ihm untersuchten Saharastaubes zur Ansicht und Prüfung zu erlangen. Auch über die Sicherheit der Localität des Saharastaubes bat ich um gefällige Auskunft. Darauf ist mir ein freundliches Antwortschreiben sammt 4 kleinen Staubproben in Papier zugekommen, deren eine A am Tage des Schneefalls selbst bei Teller-

ecken von Hrn. Villplaner gesammelt, deren zweite B ebenda, aber am 20. April gesammelt ist und deren dritte D von Taufers im Pusterthal ebenfalls später als der Schneefall von demselben Geistlichen eingesammelt worden. Ueberdiess war eine kleine Probe desselben rothen Saharasandes C beigelegt, welchen Herr Oellacher analysirt hat.

Rücksichtlich des rothen Saharasandes wird im Briefe folgende Erläuterung gegeben: „C ist der von mir untersuchte Saharasand, den ich der Farbe nach mit »leicht ziegelroth« bezeichnete, der aber, wenn man will, auch röthlich-gelb oder gelbröthlich genannt werden könnte. Bereits habe ich mit dem Hrn. Grafen von Künigl gesprochen, der ihn von Hrn. Heinrich Littrow, Bruder des jetzigen Directors der Wiener Sternwarte, als einen ächten Saharasand, den er selbst gesammelt hatte, empfangen hat. Hr. Littrow war Marineofficier und (sein Onkel) Graf K. glaubt sicherlich, dieser Sand sei aus Aegypten, will sich aber deshalb noch bei Hrn. Littrow erkundigen."

Da es rücksichtlich des Sciroccostaubes wichtig ist, eine richtige Ansicht von den Oberflächenverhältnissen von Nordafrica festzustellen, so ist es nöthig, hierbei darauf aufmerksam zu machen, dass die in Innspruck aufbewahrte und in den chemischen Charakteren verglichene Probe eines africanischen Sandes aus den brieflichen Mittheilungen nicht den Charakter eines auffallenden und bedeutenden Oberflächenverhältnisses, sondern nur den eines nebenbei beachteten Localverhältnisses gewinnt, an deren ähnlichen es freilich in Nordafrica nicht fehlt. Ich selbst habe die bunten, rothen, gelben und violetten, sehr mürben Mergel und Sandsteine der Saharawüste in ihrem Abfall bei Siwa beschrieben und abgebildet, und es ist bekannt, dass im Innern von Africa viel hochrothes Eisenoxyd und Bolus zum Färben des Leibes bei den Negern benutzt, auch viel Eisen gewonnen wird. Ich selbst habe die zu Tage gehenden Lager von Brauneisenstein in Dongola im J. 1821 besucht und ihre Proben zuerst nach Europa und Berlin gesandt. Alle diese, nicht seltenen Verhältnisse stets localer, eisenschüssiger brauner, rother und gelber Erden, welche, wo sie vorkommen, am meisten in die Augen fallen und von Reisenden leichter als gewöhnliche graue Erden als Landesproben und Andenken mitgenommen werden, sind für den Sciroccostaub ohne Bedeutung. *Auch ist dort an* der Küste bis tief in die Wüste überall eine

grosse Efflorescenz von Salzen aus dem Boden. Ferner ist der Flugsand sehr reich an organischen, besonders kalkschaligen Theilen und Formen, so dass er zuweilen ganz aus organischen Meeresformen besteht. So kann es freilich im oberflächlichen Sande der Sahara nicht an organischen Resten und Formen fehlen. Da aber der bekannteste Charakter der Sahara in dem Mangel an süssem Wasser besteht, so liegt es nahe, dass da, wo organische Mischungen im Sande vorkommen, diese nicht dem Süsswasser, sondern dem Meere oder Salzwasser, wenigstens vorzugsweise, angehören werden. — Endlich ist der von Hrn. Oellacher zur Vergleichung herbeigezogene rothe eisenschüssige Sand doch auch von ganz anderer Farbe als der in Tyrol gefallene Schneestaub. Er ist, wie im Briefe von ihm selbst angegeben wird und der Augenschein deutlich ergiebt, grell gelbroth, nicht ockergelb oder braunröthlich. Wenn man hierzu noch bedenkt, dass kleinere und grössere Staubwirbel und eine staubige Atmosphäre in der Sahara und schon in Aegypten selbst zu den fast täglichen Erscheinungen gehören und dass weder von mir selbst bei sechsjährigem Aufenthalt daselbst, noch von anderen Reisenden je ein rother Staub bemerkt und angezeigt ist, ungeachtet der Chamsin und Samum stets *aus dem tiefen Innern des Continents* kommen, dass vielmehr von weissen Oberflächen und grauem Staube stets dort die Rede ist und dass meine Erfahrung von Aegypten und Libyen bis Dongola hinauf mir ein völlig gleiches Bild dieser Verhältnisse eingeprägt hat: so können auch kleine Proben rothgelben Sandes, welche Reisende von dort mitgebracht haben mögen, dieses feste Bild nicht stören. Hunderte von Fussen hohe, blendend weisse Berge von feinstem Flugsande als Felsanhänge in den Gebirgsgegenden und eben so tiefe gleiche Anfüllungen der Thäler bilden die beweglichen Oberflächenverhältnisse in der wasserlosen, grossen Sahara.

Nach diesen Erläuterungen erlaube ich mir, das Resultat meiner Untersuchung des Tyroler Schneestaubes vorzutragen.

Der am 31. März im Pusterthale mit Schnee und bei Südwind (Föhn, *Favonius?*) gefallene Staub zeigt in seiner Zusammensetzung bei Anwendung des Mikroskopes viele verschiedenartige, nicht vulcanisch veränderte Theile, ganz gleich der Zusammensetzung des im atlantischen Meere bei den Capverden *regelmässig fallenden Staubes*. Unter diesen Theilchen sind so

viele erkennbare Fragmente kleiner, meist Süsswasserorganismen, dass, wie dort, jedes kleinste, von mir untersuchte Staubtheilchen deren erkennen liess.

Die mir übersandten 3 Proben des Tyroler Staubes sind unter sich an Farbe etwas verschieden. Die Probe Nro. 1, vom frisch gefallenen Schnee gesammelt, ist ockergelb, oder blass und schmuzig rostfarben, etwas heller als die beiden später gesammelten, aber der Farbe des atlantischen Staubes, so wie des Meteorstaubes von Malta, Lyon und Genua, welche ich bereits im vorigen Jahre analysirt habe, auffallend gleich. Die beiden anderen, später gesammelten Proben sind etwas dunkler oder bräunlich, am meisten die von Taufers, D.

Alle sind sehr leicht verstäubend und in den übrigen äusseren Charakteren den atlantischen Staubarten ganz gleich.

Der von Hrn. Oellacher analysirte Saharasand ist, der vorliegenden Probe nach, an Farbe grell rothgelb, viel lebhafter gefärbt und, obwohl fein (wahrscheinlich gesiebt), doch sehr viel gröber, in seinen Theilen leichter verschiebbar und durchaus nicht verstäubend. Die ihn zusammensetzenden Theile sind unregelmässige Quarzkörnchen, die alle einen feinen Eisenoxydüberzug haben, und dazwischen liegen einzelne undeutliche Kalktheilchen von Polythalamien oder zerriebenen Muscheln, eine Zusammensetzung, welche ganz einem quarzigen feinen Dünensande gleicht, vielleicht aber einem verwitterten eisenschüssigen Sandsteine angehört. Von Süsswasserorganismen ist keine Spur darin.

66 Formen haben sich als organische Beimischungen des rothen Schneestaubes vom 31. März feststellen lassen *).

Als Resultat der mikroskopischen Analyse des Tyroler Schneestaubes vom 31. März d. J. lassen sich, wenn man die 4 oben genannten Proben unter sich vergleicht, folgende Puncte feststellen.

1) Der Schneestaub vom 31. März und der Saharasand, welcher von Hrn. Oellacher zur Vergleichung gezogen worden ist, sind chemisch zwar, der Analyse zufolge, in gewisser Beziehung nahe gleich gemischt, mikroskopisch aber durch kein einziges sicheres Merkmal vereinigt, dagegen durch 66 sichere Merkmale getrennt. Je übereinstimmender aber die chemische

*) Folgt im Originale die Aufzählung der Species.

Zusammensetzung und je abweichender gleichzeitig die mechanische Mischung ist, desto deutlicher tritt hervor, dass die mikroskopische Analyse in solchen Fällen der chemischen sehr viel vorzuziehen ist, wenn man beide zu verbinden nicht Gelegenheit hat.

2) Die 3 zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten gesammelten, aber auf ein und dasselbe Meteor bezüglichen Tyroler Staubarten zeigen eine so grosse Uebereinstimmung in ihren mechanischen Mischungsverhältnissen, dass man sich überzeugt fühlt, dass auch die nicht am Tage des Schneefalls aufgesammelten Proben in ihrer Reinheit fortbestanden haben und aufgenommen worden sind. Die etwas mehr dunkelnde Farbe der später gesammelten Proben mag vom Einwirken des Wassers durch die oberflächliche, wenn auch geringe, Schneeschmelzung auf die organischen weichen Theile entstanden, ein anfangendes Verrotten sein.

3) Da ein solches Verrotten dieses Staubes möglich ist, so darf man daraus schliessen, dass die demselben ausgesetzten Theile vom Winde aus lebenden, rasch abgetrockneten (sehr trocknen) Verhältnissen emporgehoben und fortgetragen worden sind.

4) Die Gesammtzahl der hiermit unterschiedenen organischen Formen dieses Schneestaubes beträgt 66 Arten, nämlich:

	Summa.	Teffer.	Tauf.
Kieselschalige Polygastrica	22	18	10
kieselerdige Phytolitharia	28	24	18
kalkschalige Polythalamia	2	1	1
weiche Pflanzentheile	13	9	7
Insectentheile	1	„	1
	66	52	37.

Von diesen 66 sind bei Tefferecken 52, bei Taufers 37 Arten niedergefallen. Mithin sind 14 bei Taufers niedergefallene Formen nicht bei Tefferecken und 29 bei Tefferecken niedergefallene nicht bei Taufers beobachtet. Die Differenz kann und mag deshalb in der Beobachtung liegen, weil leicht jedes neu zu beobachtende Theilchen die fehlenden Localformen enthalten kann und weil die Mischung übrigens auffallend gleichartig ist.

In sämmtlichen 3 Staubarten gleichartig sind 10 Formen. Da aber 2 dieser Staubarten sich auf eine und dieselbe Localität beziehen, so giebt die Vergleichung der beiden Localitäten das andere Resultat, dass nämlich 23 Arten, mehr als $\frac{2}{3}$, in beiden

übereinstimmen, ein schon hinlänglich ausreichendes Verhältniss, um den gleichartigen Ursprung anzuzeigen. Dazu kommt aber der weit wichtigere Umstand, dass dieselben Formen, welche vorherrschend in der einen Localität A und B sind, es auch in D sind.

5) Die an Individuenzahl vorherrschenden Formen sind in dem Tyroler Schneestaube beider Localitäten:

Eunotia amphioxys,
Gallionella granulata,
procera,
Pinnularia borealis,
Amphidiscus truncatus.

Alle übrigen Formen sind mehr vereinzelt.

6) Die grosse Mehrzahl der Arten sind bekannte Süsswasser- und Continental-Bildungen. Nur 4 bis 5 Arten von den 66 sind unbekannt und von diesen sind nur 2 möglicherweise Meeresgebilde:

Gallionella laminaris,
Pinnularia ?
Amphidiscus truncatus,
Lithostylidium Lima,
Pollen ?
Semen Filicis.

Die letztern 3 — 4 gehören zu den sichern continentalen Gebilden, die ersteren 2 — 3 könnten Meeresgebilde, aber auch Süsswasser-Formen sein. Dennoch lässt sich an einigen Formen erkennen, dass der Staub nicht aus reinen Continental-Verhältnissen entsprungen ist. Ausser jenen zweifelhaften 2—3 neuen Formen finden sich 3 sichere Meeresbildungen dabei:

Coscinodiscus radiolatus?
Spiroloculina?
?

Vielleicht ist auch *Discoplea atmosphaerica* dahin zu nehmen.

7) Die nach Hrn. Oellacher muthmaasslich dem *Pappus* der *Centaurea benedicta* angehörigen Fasern des Tyroler Schneestaubes sind sehr verschiedene Pflanzenhaare, deren 2 Arten vielleicht allerdings Pappus-Haare sein könnten; andere sind so eigenthümlich, dass mir keine solche Formen aus Europa bekannt sind, namentlich die spiral- und die gabelartig viel verästeten.

Sie dienen vielleicht später zur Feststellung geographischer Beziehungen, für jetzt aber ist es nicht möglich, mit einiger Sicherheit den Ursprung dieser Haare zu beurtheilen.

8) Sämmtliche Formen haben zwar den Charakter europäischer Genera und die meisten sind europäische Arten, doch finden sich auch die meisten in americanischen Localitäten, weniger zahlreich in africanischen. Ueber die neuen Formen lässt sich in geographischer Beziehung nicht urtheilen.

9) Es ist hiermit zum ersten Male deutlich, dass dem rothen *frischen* Schnee wirklich *organische* Verhältnisse zuweilen zum Grunde liegen, während die gewöhnlichen berühmten ähnlichen Erscheinungen nur auf den schon Aristoteles bekannten Fall passen, wonach der *alte liegende* Schnee sich roth färbt. Diese rothe Färbung des alten Schnees, irrthümlich oft auf die secundären Infusorien übertragen, ist durch eine bei niederer Temperatur sich entwickelnde Pflanze *Sphaerella nivalis* aus der Abtheilung der Algen bedingt, deren erst grünen, dann rothen Inhalt die Infusorien verzehren und mit dem sie als Träger, selbst farblos, neue, sehr locale Färbungen veranlassen. (Vgl. Ehrenberg, die Infusionsthierchen als vollendete Organismen, 1830, S. 119.)

Vergleicht man nun den diessjährigen Tyroler Schneestaub mit dem Sciroccostaube von Malta, Genua und Lyon, von welchem im vorigen Jahre der Academie Meldung geschehen, so wie mit dem früher analysirten Meteorstaube der Capverdischen Inseln und des atlantischen Oceans, so ergeben sich folgende, höchst merkwürdige Verhältnisse:

1) Die Farbe und das ganze Aeussere in allen Charakteren, Feinheit, Adhäsionsverhältniss der Theilchen, Schwere, verhält sich beim Tyroler Schneestaub durchaus nicht wie bei gewöhnlichem Luftstaube der Stürme, aber ganz und gar dem Scirocco-Staube und dem atlantischen Meteorstaube gleich.

2) Die organischen Beimischungen, welche den atlantischen Meteorstaub so auffallend charakterisiren und sich gleichartig im Sciroccostaube gefunden haben, sind in höchst merkwürdig übereinstimmender Weise auch im Schneestaube vorhanden. Diese Uebereinstimmung betrifft folgende wesentliche Puncte:

a) Das Organische gehört denselben Abtheilungen an, es sind nur *Polygastrica*, *Phytolitharia*, *Polythalamia*, weiche Pflanzentheile, Insectentheile, alle mikroskopisch.

b) Von den 66 Arten des Tyroler Staubes sind 46, mithin mehr als $\frac{2}{3}$, nämlich:

Polygastrica	17
Phytolitharia	25
weiche Pflanzentheile	4
	46

in den sämmtlichen früher analysirten Scirocco- und atlantischen Staubmeteoren gleichartig angezeigt. Folgende 21 aber sind in jenen Verhältnissen bisher nicht beobachtet:

Kieselschalige Polygastrica 5:

Coscinodiscus radiolatus, *Pinnularia* ?
Gallionella laminaris, „ *viridis*,
Gomphonema truncatum.

Kieselerdige Phytolitharia 3:

Amphidiscus truncatus, *Lithostylidium Lima*,
Lithostylidium Catena.

Kalkschalige Polythalamia 2:

Miliola? ? *Forma incerta*.

Weiche Pflanzentheile 10:

Poröse Pflanzentheile *(Pinus?)*, Pflanzenhaare { gezahnte *(Pappus?)*, sternartige,
faserige Pflanzentheile, Blüthenstaub?
Pflanzenhaare { glatte einfache *(Pappus?)*, glatte gegliederte, rauhe einfache, einfache mit Endspirale. Farn-Same.

Insectentheile 1: Schmetterlings-Schüppchen.

Von diesen 21 eigenthümlichen Formen sind die Mehrzahl Pflanzenfragmente und ohne charakteristische Eigenthümlichkeit. Auch sind dergleichen Pflanzenfragmente bei den früheren Analysen des Scirocco- und atlantischen Meteorstaubes weniger speciell beachtet worden, da das Interesse erst neuerlich sich dafür gehoben hat. Von den 5 Polygastricis als selbstständigen Organismen sind nur 2 neu.

c) Diese ganze Formenmasse ist, wie sowohl im Scirocco- als dem atlantischen Meteorstaube, vorherrschend aus Süsswasser- und Continental-Gebilden gemischt, in allen aber sind einzelne Meeresformen, so dass man den Ursprung aus der Mitte eines grossen Continentes nicht annehmen kann.

d) In allen diesen gleichfarbigen Meteoren sind die Formen ohne vulcanische Charaktere.

e) In allen sind sie ohne die Charaktere eines Entwickelungsverhältnisses in der Atmosphäre selbst, vielmehr mit den Charakteren terrestrischen Ursprunges. So wenig sich Säugethierknochen in der Atmosphäre entwickeln können, so wenig können es die zahlreichen Phytolitharien, welche Kieseltheile von Pflanzen sind.

f) In allen diesen sowohl der Localität nach, als der Zeit nach so höchst verschiedenen, aber gleichfarbigen Meteoren, welche seit 1830 bis 1847 von den Capverden bis Tyrol und in den verschiedensten Jahreszeiten gefallen sind, sind gewisse gleiche Formen so vorherrschend, wie es in keinem Verhältniss mikroskopischer Forschung bisher vorgekommen ist, ja wie die terrestrische Verschiedenheit der Jahreszeiten es nie zu erlauben scheint.

3) Vergleicht man den Tyroler Schneestaub nur mit dem atlantischen Meteorstaube, ohne Rücksicht auf den Scirocco von Malta, Genua und Lyon, so zeigen sich als gleiche Arten:

12 *Polygastrica*, d. i. über die Hälfte,

20 *Phytolitharia*, d. i. über $\frac{2}{3}$.

Vergleicht man nur den Scirocco-Staub von Malta, Genua und Lyon mit dem Tyroler Schneestaube, ohne Rücksicht auf den atlantischen Meteorstaub, so giebt das 11 übereinstimmende Formen, oder $\frac{1}{6}$.

4) Dem atlantischen Meteorstaube, dem südeuropäischen Scirocco und dem Tyroler Föhn stets gemeinsam sind folgende 3 Formen:

Campylodiscus Clypeus, *Gallionella procera*,
Gallionella granulata.

5) Dass Föhn und Scirocco stets als Fortsetzungen der westindischen Sturm-Wirbel erschienen, ist durch die neuere Wirbel-Theorie der Stürme, gegen die alte Meinung, dass sie

aus Africa kämen, theoretisch wahrscheinlich geworden, und somit könnte der Gegenstand durch den directen Nachweis aus speciellen bewegten Staubarten befestigt und wissenschaftlich abgemacht erscheinen. Dass jedoch die Erklärung noch nicht völlig abgeschlossen sei, ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen:

Die bereits vorliegenden Analysen der von 1830 bis 1847 gefallenen, vom Harmattan oder Passat, Scirocco und Föhn getragenen Staub-Meteore zeigen eine grosse Aehnlichkeit in der Mischung mit organischen kleinen Theilen. Solche Mischung lässt sich von jedem Sturme a priori erwarten. Dass es aber überall *gleichartige* kleine Theile, dass es *sehr grosse Mengen verschiedener,* gleichartiger Theile sind, ist sehr auffallend und wird es noch weit mehr dadurch, *dass sie* 17 *Jahre lang und in ganz verschiedenen Jahreszeiten so gleichartig blieben, dass sogar die vorherrschenden Formen des einen Meteors auch die an Individuenzahl vorherrschenden Formen der übrigen sind.* So gleichartige, von Stürmen zu bewegende Oberflächenverhältnisse sind selbst dann nicht denkbar, wenn man sich der höchst unwahrscheinlichen Vorstellung hingeben wollte, dass alle die untersuchten Meteore und Stürme immer von einem und demselben sehr beschränkten Puncte eines Landes ihren Anfang genommen hätten. Ueberall, wo Leben gedeiht, wechseln Jahreszeiten oder Regenzeiten, und mit ihnen wechseln, nicht blos theoretisch, sondern meinen vielen Erfahrungen nach, entweder die Arten oder doch die Frequenz der einzelnen Lebensformen. Bedenkt man die Beimischung von Seethierchen und die immer gleiche Frequenz, das immer wiederkehrende Vorherrschen derselben Formen, so verschwindet alle Möglichkeit, daran zu denken, dass die Staub-Meteore, welche der südeuropäische Scirocco, so wie der deutsche Föhn bewegt und welche den atlantischen Ocean *nur in der Passatzone,* auch im europäischen Winter (Januar und Februar), weit bedecken, sämmtlich stets direct aus Westindien abstammen könnten. So unmöglich es ist, sich die seit 1830 bis 1847 in Vergleichung gebrachten Stürme, *in einem genetischen Zusammenhange,* als ein Continuum zu denken, so unmöglich ist es auch, die von ihnen bewegten Staubmassen bei solcher Gleichheit sich *ohne genetischen Zusammenhang* zu denken.

Es scheint sonach, was schon im November vorigen Jahres bestimmt angedeutet wurde, immer nothwendiger zu werden, an einen durch constante Luftströmungen constant schwebend gehaltenen Staubnebel zu denken, welcher in der Passat-Zone gelegen, theilweise und periodisch Ablenkungen zu erfahren hat. Hiermit würde denn jede Schwierigkeit wegfallen, dass alle genau beachteten Scirocco- und Föhn-Stürme, der verschiedenen Jahreszeit und der Jahre ungeachtet, stets einerlei Mischung der Staub-Meteore zeigen. Andererseits würde, ungeachtet der Beimischung südamericanischer Formen, nicht nothwendig anzunehmen sein, dass alle Scirocco- und Föhn-Stürme aus einer von ihrer südlichen Richtung ganz abweichenden Localität in Westindien ihren Ursprung nehmen und allemal Wirbel-Winde sein müssten. Nothwendig würde nur, des von ihnen getragenen Staubes halber, bleiben, dass sie in der Passat-Zone anfingen, gleichviel ob in der Nähe von Africa, oder von America. Da der wahre Passat-Wind das Festland von Africa wohl nicht berührt, so würden sie nie von dessen Oberfläche unmittelbar kommen können, wohl aber von America zuweilen, von wo ursprünglich die Masse des bewegten Staubes doch die Charaktere mit sich trägt. Bei solchen Verhältnissen würde es auch nicht mehr auffallen, wenn der von Herrn Pottinger beobachtete gelbe Meteor-Staub eines Sturmes in Beludschistan diese Mischung besässe und demselben Verhältniss angehörte, ohne dass deshalb jener asiatische Sturm nothwendig in Cayenne oder den Antillen angefangen haben müsste.

6) Da es gewiss sehr wünschenswerth ist, für diese so eigenthümlichen Staub-Nebel und deren Substanzverhältnisse immer genauere und ausgedehntere Nachrichten zu erhalten, so dürfte es angemessen sein, daran zu erinnern, dass bei der grossen Häufigkeit und dem Anhalten der Erscheinung im südlichen Europa, es den Bemühungen der Physiker, wenn man die optischen Charaktere der Luft und des veränderten siderischen Lichtes in diesen Verhältnissen sehr genau prüfte, gewiss gelingen würde, auch solche Nebel, die ihrer grossen Ferne, oder elektrischer Erdverhältnisse halber, von keinem Staubfall begleitet sind, mit Sicherheit vergleichend zu beurtheilen. Mit manchem Höherauch würden vielleicht manche Trübungen des siderischen Lichtes, Mondhöfe u. dergl. eine andere Erklärung finden, vielleicht sogar

würde für den organischen Scirocco-Staub ein weit grösserer Gesichtskreis, oder doch die Sicherheit, dass er nicht betheiligt ist, gewonnen werden.

7) Da nach Herrn Sabine's genauen Beobachtungen in der Gegend des Gambia und der Capverden der feuchtere Nord-Ost-Passat um 2 volle Grade (21,2°) wärmer war als der trocknere, ächt africanische Landwind Harmattan (19,2°), so leitet diess wohl auf eine Erklärung des auffallend höheren Temperatur-Verhältnisses der europäischen Südwinde ohne Mithülfe der africanischen Wüsten. (S. Sabine, übers. in Schweigger's Jahrbuche der Chemie und Phys. 1827, S. 386.)

8) Der Mangel an vulcanischen Staubtheilchen in diesem Meteorstaube fängt nun an auffallend zu werden, da es ausser Zweifel gestellt ist, dass grosse vulcanische Staubmassen in den antillischen Inseln bis zum obern Passat-Strome emporgeschleudert und in demselben weit getragen worden sind. (S. den Monatsbericht d. Acad. Mai 1847, S. 152.)

9) Die der Academie im November vorigen Jahres vorgetragene Ansicht über den mit dem Scirocco-Sturme von Lyon am 17. October gefallenen Meteorstaub, dessen Mischung mit 73 namhaften organischen Theilen und deren wahrscheinliche Verbindung nicht mit Africa, sondern mit Guyana in Süd-America, hat seitdem in der veröffentlichten gründlichen Untersuchung des Verlaufes des Orcans von Hrn. Fournet in Lyon eine weitere entschiedene Stütze gefunden. Schon unter dem 3. Januar meldete mir Hr. Lortet, nach Zusendung meiner Resultate, in brieflicher Mittheilung, dass der am 11ten (9ten Oct.) in der Havannah, Grenada, St. Vincent, Martinique und allerdings wahrscheinlich in Oyapack in Cayenne stattgefundene Orcan, Herrn Fournet's Untersuchung nach, den Anfang dieses Sturmes gebildet zu haben scheine. *So hätte denn die mikroskopische Analyse unerwartet sicher den Ausgangspunct der Substanzen vorausbestimmen lassen**).

---

*) Nach dem gedruckten Berichte des Hrn. Dr. Lortet, Präsidenten der Commission Hydrometrique in Lyon, vom 26. Febr. 1847 *(Rapport sur les travaux de la Comm. en* 1846, *p.* 5*)* wurden die ersten Anzeigen des Orcans vom 17. Octbr. in Guyana, Jamaica, Grenada und St. Vincent, am 11. in Florida u. s. w. bemerkt. Nach Hrn. Professor *Fournet p.* 63 hat sich die Bewegung der Atmosphäre an der Küste

Nach Hrn. Fournet's Darstellung hat der Staub nachweislich eine elliptische Fläche von 26,300 Quadrat-Kilometern (c. 400 □Meilen) bedeckt. Von Süd nach Nord bilden Livron und Ceyzeriat, von West nach Osten Lignon und Mont-Cenis die Grenzen. Quinson Bonnet in Valence sammelte auf 40 □Metern bis 30 Grammen solcher Erde und schliesst daraus, dass die im Département de la Drôme von den Wolken getragene Masse 7200 Centner betragen habe (180 vierspännige Fuhren, jede zu 40 Centner), *p.* 82 u. 84. Die Meinung einzelner Beobachter in Frankreich, dass der Staub aus der Nähe entführt sei, ist zurückgewiesen, auch ist einer unfruchtbaren mikroskopischen Analyse des Staubes von Valence durch Hrn. Lewy, welcher nichts

---

von Brasilien zuerst, dann (oder gleichzeitig) in Guyana kund gegeben. Es wäre interessant, besonders auch aus dem Innern von Südamerica in der Aequatorialzone durch Reiseberichte oder stationäre Missionare vergleichende Nachrichten über jene Zeit zu sammeln. Die ähnlich gefärbten, gelben und rothen, stark eisenhaltigen Erden sind nach den von den Herren Gebrüdern Schomburgk mitgebrachten Materialien gerade da bis tief in's Innere vorherrschend. Von Polycystinen und Geolithien aus Barbados zeigt sich nirgends eine Spur im Meteorstaube. Es scheint auch nöthig, ausdrücklich zu bemerken, dass ich solche directe Küsten- und Oberflächenverhältnisse im Passatstaube nicht erwarte und dass ich *gar nicht etwa der Meinung bin, dass die Guyana-Formen,* obwohl ich noch jetzt vermuthen muss, dass sie zum wesentlichen Theil von dortigen Küsten- und Continentalpuncten stammen, *vom Orcane am 9. Octbr. daselbst weggeführt worden sind;* vielmehr hat dieser Orcan damals dort wohl nur die untere Passatzone bewegt und erst irgend wo anders mag derselbe die so constanten, weit feineren Staubnebel ergriffen und verdichtet haben, welche muthmaasslich der aufsteigende Passat langsam und in wohl sehr langer Zeit aus den Aequatorialgegenden America's in der oberen Atmosphäre angehäuft hatte. Die bei einem solchen Versuch zur Erklärung rückbleibenden Schwierigkeiten verkenne ich nicht, halte aber für besser, irgend eine als gar keine leitende Idee bei der ferneren Untersuchung zu haben. Die bisher vorgelegten sicheren Facta über die Substanz, deren Volumen und Verbreitung sind auffallend genug, haben nicht abzuläugnende mannigfache allgemeinere Beziehungen und wollen verbunden sein. Möge diess späterhin immer genügender gelingen. Bei der obigen Vorstellung erscheint es von Interesse, Proben des auf den Antillen oder in der Havannah u. s. w. vielleicht gefallenen Staubes zu vergleichen, oder doch gewiss zu werden, ob auf der ganzen Bewegungslinie des Orcans im *unteren Passate* bis Nordamerica und zum Wendepuncte der Orcanrichtung hin auch schon dergleichen gelber Staub vorgekommen ist.

Organisches darin sah, nur nebenbei und nicht mit dem Sicherheitsgefühle Erwähnung geschehen, als sei der Staub von Valence wirklich anderer Natur gewesen. Herr Fournet ist der Meinung, dass das Centrum oder der Anfangspunct des Sturmes in der Mitte zwischen der Mündung des Amazonas und dem Cap Vert in 35° östl. Länge gewesen und dass von da sich die Wellen desselben zu den vorhandenen Beobachtungspuncten, zuerst zu den kleinen Antillen, Brasilien und Guyana, fast mathematisch genau verfolgen lassen. Wie und wo der, dem vor 16 Jahren gefallenen gleiche Staub hinzugetreten, ist durch diese Darstellung nicht erklärt. Die angewendete Wirbeltheorie des Sturmes ist, Hrn. Fournet's Angabe *p.* 3 nach, der von Hrn. Dove der Academie früher vorgetragenen beistimmend*).

10) Offenbar ist wohl der am 31. März d. J. mit Regen gefallene Meteorstaub von Chambery in Savoyen (*pluie terreuse*), dessen im Nachtrage zu Hrn. Fournet's höchst verdienstlicher Abhandlung über das Lyoner Staub-Meteor *p.* 97 und 98 Erwähnung geschieht, dasselbe Phänomen mit dem Tyroler Schnee-Staube, wodurch die Verbreitung und Richtung desselben eine sehr bedeutend grössere Fläche und zugleich den eigenthümlichen Charakter erhält, *dass dasselbe nur an Dunstnebel (Wolken) gebunden gewesen,* da in den Zwischen-Ländern kein Staubfall beobachtet worden ist.

Eben so ist nach Hrn. Fournet's Bericht (*p.* 78) gleichzeitig mit dem Staubfall zu Genua am 16. Mai 1846 in Chambery ein braungelber Staub mit Regen herabgefallen.

11) Die Gesammtzahl der organischen Körper, welche sich in diesen, doch wohl am richtigsten *Passat-Staub* zu nennenden Staubmeteoren unterscheiden liessen, beträgt nach der Zu-

---

*) *Notice sur les orages et sur la pluie de terre de l'Automme* 1846. *Par M. J. Fournet. Extrait des Annales de la Société royale d'agriculture.* Ueber denselben Staubfall hat Hr. Alph. Dupasquier, Professor der Chemie in Lyon, chemische Analysen und seine Ansicht der Verhältnisse unterm 22. März 1847 kurz mitgetheilt. *Notice sur une pluie de terre tombée dans les départements de la Drôme, de l'Isère, du Rhône et de l'Ain, les* 16. *et* 17. *Oct.* 1847. Auch dieser Schrift zufolge soll man schon um 8 Uhr Morgens und dann um 6 Uhr und 11½ Uhr Abends Staubfall in Lyon beobachtet haben. Dasselbe berichtet Hr. Fournet.

sammenstellung und Special-Uebersicht der beiliegenden Tabelle bis heut 141 Arten, — eine grosse, mühsam zu vergleichende, aber für ganz sichere und mannigfachere Combinationen noch nicht hinreichende Zahl.

XXVII.

Ueber das Terpentinöl.

Von

A. Cailliot.

(Ann. de Chim. et de Phys. XXI, 27.)

Schon seit längerer Zeit wurde meine Aufmerksamkeit von einer derjenigen Fragen der Pflanzenphysiologie gefesselt, deren Lösung nur von der Chemie zu erwarten ist. Es fragte sich, ob die Harze als directe Producte der Vegetation zu betrachten sind, oder ob sie erst durch Oxydation der ätherischen Oele ausserhalb des lebenden Organismus entstehen. Einige Thatsachen führen uns zu der Annahme, welche auch auf theoretischem Wege durch die Vergleichung der Zusammensetzung gewisser ätherischer Oele mit der Zusammensetzung der erzeugten Harze unterstützt wird, dass man in den Laboratorien den Process nachahmen könne, welchen die Natur bewerkstelligte.

Zur Lösung dieser Fragen suchte ich das Terpentinöl auf dreierlei Art zu oxydiren, nämlich durch die allmählige Einwirkung der Luft, die Einwirkung der Luft unter Mitwirkung von Basen und endlich durch die heftige Einwirkung der Salpetersäure.

Gegenwärtige Abhandlung hat zum Zweck, die Resultate, welche ich auf dem letzteren Wege erhielt, anzuführen.

Vor Allem gebe ich das von mir befolgte Verfahren an, die zahlreichen Producte zu trennen, welche sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Terpentinöl bilden, und beschreibe in Folgendem die Eigenschaften eines jeden dieser Producte.

Eins derselben, die Terpentinsäure, die von Bromeis entdeckt wurde, ist schon von Rabourdin *) untersucht worden.

---

*) *Journ. de Phys. et de Chim. médicale,* 1844, *VI,* 185.

Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl.

Concentrirte Salpetersäure wirkt bekanntlich äusserst heftig auf Terpentinöl ein. Bringt man aber kleine Mengen Terpentinöl mit einem grossen Ueberschusse von Säure zusammen, die mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, so lässt sich die Reaction leicht reguliren und die Operation kann ganz einfach in einem Destillirapparate ausgeführt werden.

Es entwickeln sich hierbei reichlich rothe Dämpfe, Kohlensäure, eine beträchtliche Menge Cyanwasserstoffsäure und eine gewisse Quantität ätherisches Oel.

Letzteres, welches ungefähr den vierten Theil des angewendeten Oeles beträgt, hatte nach dem Waschen mit alkalischem Wasser und darauffolgenden Destilliren sich in seinen gewöhnlichen physikalischen Eigenschaften nicht verändert, ausser dass seine Rotationskraft sich ein wenig verringert zeigte.

Unterbricht man die Operation, wenn die siedende Flüssigkeit keine merklichen rothen Dämpfe mehr entwickelt, so bemerkt man in der Retorte zwei verschiedene Producte, nämlich eine saure Mutterlauge und eine harzige Substanz.

Prüfung der sauren Mutterlauge.

Beim Abdampfen dieser Mutterlauge und Behandeln des Rückstandes mit Wasser scheidet man eine pechartige Substanz von orangegelber Farbe ab.

Diese pechartige Substanz enthält eine beträchtliche Menge Harz und zwei verschiedene Säuren; eine derselben ist in Wasser und Alkohol unlöslich, die andere löst sich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol.

Die erstere dieser Säuren, die also unlöslich ist, bezeichne ich mit dem Namen *Terephthalinsäure.*

Um dieselbe von der in Alkohol unlöslichen harzigen Substanz zu trennen, mit der sie gemischt ist, löse ich sie in Ammoniak und reinige das saure Ammoniaksalz durch thierische Kohle und wiederholtes Umkrystallisiren. Zuletzt zersetze ich das Salz durch eine Mineralsäure.

Die Säure erscheint alsdann in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers. Sie ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

In Alkalien löst sie sich und neutralisirt dieselben vollständig.

Die Elementaranalyse dieses Körpers gab mir folgende Resultate:

Erster Versuch.

Analysirte Substanz 0,5275 Grm. gaben:

Wasser	1,1770,	entsprechend	H 0,0195
Kohlensäure	1,1230	„	C 0,3062
			O 0,2018.

Zweiter Versuch.

Analysirte Substanz 0,4975 Grm. gaben:

Wasser	0,1680,	entsprechend	H 0,0183
Kohlensäure	1,0370	„	C 0,2882
			O 0,1908.

Diese Zahlen entsprechen Folgendem:

		Berechnet.	1. Versuch.	2. Versuch.
C_8	= 600,0	57,83	58,04	57,92
H_2	= 37,5	3,61	3,69	3,71
O_4	= 400,0	38,56	38,27	38,37
	1037,5	100,00	100,00	100,00.

Der geringe Ueberschuss an Kohlenstoff rührt ohne Zweifel von einer kleinen Menge der färbenden Substanz her, welche nur schwierig von der Terephthalinsäure getrennt werden kann.

Um das Aequivalent der Terephthalinsäure zu bestimmen, benutzte ich das Silbersalz, welches leicht in reinem Zustande durch Fällen erhalten werden kann.

Erster Versuch.

1,074 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes terephthalinsaures Silberoxyd liessen nach dem Verbrennen einen Rückstand von 0,6015 Grm. Silber, welches 0,6460 Grm. Oxyd entspricht; es folgt daraus für das Aequivalent die Zahl 960.

Zweiter Versuch.

1,066 Grm. desselben Salzes, bei 100° getrocknet, gaben 0,6035 Grm. Silber, welches 0,6482 Grm. Oxyd entspricht und für das Aequivalent die Zahl 935 giebt.

Da nun

$$C_8\ H_2\ O_3$$

gleich 925 ist, so verliert die Terephthalinsäure, indem sie sich mit dem Silberoxyde verbindet, ein Aequivalent Wasser. Die Art und Weise jedoch ihres Verhaltens bei der Einwirkung der Basen

bei erhöhter Temperatur und unter Mitwirkung der Wärme scheint darauf hinzudeuten, dass das Mischungsgewicht der Säure verdoppelt werden muss.

Denn wenn man diese Säure mit Kalkhydrat destillirt, so geht sie, ohne Bildung irgend eines anderen Productes, in Kohlensäure $C_4\ O_8$ und in Benzol $C_{12}\ H_6$ über, denn:

$$\begin{array}{l} C_4 \quad O_8 \\ C_{12}\ H_6 \\ \hline C_{16}\ H_6\ O_8. \end{array}$$

Erhitzt man Terephthalinsäure in einer kleinen Retorte, so entwickelt sich Kohlensäure und ein Theil der Säure sublimirt, mit Benzol getränkt. Zu gleicher Zeit setzt sich etwas Kohle ab.

Wenn man diese sublimirte Säure einer neuen Destillation unterwirft, so erhält man dieselben Producte, Kohlensäureentwickelung und Benzol.

Ich analysirte Säure, die zweimal destillirt und zur Entfernung des Benzols mit wasserfreiem Aether gewaschen worden war.

0,6825 Grm. Substanz gaben:

Wasser	0,2235,	entsprechend	H	0,0248	3,63
Kohlensäure	1,4550	„	C	0,3967	58,09
			O	0,2610	38,28
					100,00.

Diese Säure ist demnach nicht ohne Zersetzung flüchtig, sie ist aber sublimirbar nach Art der Oxalsäure.

In Betracht des Letzteren und hauptsächlich ihrer Umwandlung in Benzol, wurde ich veranlasst, ihr die Formel:

$$C_{16}H_6O_8 = C_{16}H_4O_6 + 2HO$$

zu geben; sie wäre folglich der *Phthalinsäure* isomer. Hauptsächlich unterscheidet sie sich von der letzteren durch ihre fast vollständige Unlöslichkeit in Wasser und Alkohol. Die Phthalinsäure fällt selbst die Terephthalinsäure aus ihren Salzlösungen.

Laurent zufolge verliert die Phthalinsäure bei der Sublimation ein Aequivalent Wasser, was auch noch als ein wesentlicher Unterschied beider Körper zu betrachten ist. Fast alle terephthalinsauren Salze sind krystallisirbar und auf merkwürdige Art verbrennlich. Der Funke eines Feuerstahls reicht hin, wenn sie gut getrocknet sind, dieselben augenblicklich zu entzünden; sie verglimmen dann wie Schwamm und verbreiten den charakteristischen Geruch des Benzols.

Die Säure, welche mit der Terephthalinsäure in der orangegelben Substanz vorkommt und von ihr leicht durch siedendes Wasser, Alkohol und Aether getrennt werden kann, ist ein durch seine Aehnlichkeit mit der Benzoësäure sehr merkwürdiger Körper. Ich nenne diese Säure *Terebenzinsäure.*

Sie löst sich in siedendem Wasser. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer Menge von glänzend weissen Nadeln. Ich habe nie Schüppchen wahrgenommen, die man beobachtet, wenn sich Benzoësäure aus ihrer Auflösung in siedendem Wasser absetzt.

Die Terebenzinsäure löst sich in grosser Menge in Alkohol und Aether.

Mit Wasser geräth sie bald in's Sieden. Sie schmilzt bei 169°, folglich 49° über dem Schmelzpuncte der Benzoësäure. Ihr Siedepunct liegt weit höher; erhitzt man sie aber in einem Gefässe mit weiter Oeffnung, so sublimirt sie sich schon unter 100°.

Ihr Aether ist von bemerkenswerthem Anisgeruche; er siedet bei 130°, während der Benzoësäureäther bei 209° siedet.

Ich gebe die Resultate zweier Elementaranalysen dieses Körpers:

Erster Versuch.

Analysirte Substanz: 0,4635 Grm.

Wasser	0,2330,	entsprechend	H 0,0258
Kohlensäure	1,1495	„	C 0,3135
			O 0,1242.

Zweiter Versuch.

Analysirte Substanz: 0,6950 Grm.

Wasser	0,3505,	entsprechend	H 0,0389
Kohlensäure	1,7250	„	C 0,4705
			O 0,1856.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$C \quad H_7 \quad O_4.$$

		Berechnet.	1. Versuch.	2. Versuch.
C_{14} =	1050,0	68,29	67,60	67,69
H_7 =	87,5	5,68	5,56	5,59
O_4 =	400,0	26,03	26,84	26,72
	1537,5	100,00	100,00	100,00.

Zur Bestimmung des Aequivalents dieser Säure wendete ich das Silbersalz an.

Erster Versuch.

0,650 Grm. Silbersalz gaben einen Rückstand von Silber, der 0,322 Grm. Oxyd entsprach, was für das Aequivalent die Zahl 1485 giebt.

Zweiter Versuch.

0,825 Grm. gaben einen Rückstand, der 0,412 Grm. Silberoxyd entsprach, aus welchem man für das Aequivalent die Zahl 1450 berechnet.

Die Formel:

$$C_{14} H_6 O_5$$

giebt 1425; diese Säure verliert demnach bei ihrer Vereinigung mit dem Silberoxyde ein Aequivalent Wasser.

Wenn diese Analysen zuverlässig sind, so folgt daraus, dass sich die Terebenzinsäure von der Benzoësäure nur dadurch unterscheidet, dass die erstere ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält.

Im Allgemeinen zeigen die terebenzinsauren Salze dieselben Auflöslichkeitsverhältnisse als die entsprechenden benzoësauren Salze.

Die saure Mutterlauge, von welcher die pechartige Substanz getrennt worden war, wurde abgedampft und sich dann selbst überlassen; nach Verlauf einiger Zeit lieferte sie reichliche Krystalle von Oxalsäure.

Bei Befolgung des so eben beschriebenen Verfahrens erhielt ich nie das von Rabourdin beobachtete vierfach-oxalsaure Ammoniak, während ich stets bei der Reaction der Salpetersäure auf das Oel und beim Abdampfen der sauren Mutterlauge Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure bemerkte *).

Nach der Oxalsäure erscheint ein grauweisser Absatz, der aus Oxalsäure, Terebensäure, einer kleinen Menge Terephthalinsäure und einer grössern Quantität Terebenzinsäure besteht. Durch ihren verschiedenen Grad der Auflöslichkeit in Alkohol, Wasser und Aether kann man sie leicht trennen.

---

*) Wenn die angewendete Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure enthielt, so entwickelt sich während der Reaction ein Körper, der den Geruch des gasförmigen Chlorcyans hat. Ich erhielt dieses Product in beträchtlicher Menge, als ich Salpetersäure auf künstlichen Campher einwirken liess; es scheint mit dem identisch zu sein, welches Marignac bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Chlornaphtalin beobachtete.

Die saure, von den beiden Säuren befreite Mutterlauge enthält noch einen kleinen Antheil beider, in Salpetersäure und einer andern Säure gelöst, die der Flüssigkeit eine orangegelbe Farbe ertheilt und die ich *Terechrysinsäure* nennen will.

Um letztere zu isoliren, dampfe ich die Flüssigkeit zur Teigconsistenz ab. Die Salpetersäure reagirt auf die Oxalsäure und zerstört dieselbe vollkommen. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser lässt sich noch eine gewisse Menge Terebenzinsäure gewinnen. Durch Neutralisiren der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt bewirkt man die Fällung der Terebenzinsäure und Terephthalinsäure; zu gleicher Zeit scheidet sich eine kleine Menge schwefelsaurer Baryt aus, welcher von der in der Salpetersäure gemeinlich enthaltenen Schwefelsäure herrührt.

Durch Zersetzung der barythaltigen Flüssigkeit mit Schwefelsäure erhält man Terechrysinsäure, die mit Salpetersäure und wahrscheinlich auch mit Terebensäure gemengt ist. Ich reinige die Säure, indem ich sie in eine siedende Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giesse und erkalten lasse; es scheidet sich terechrysinsaures Bleioxyd in mikroskopischen Krystallen ab. Wird endlich dieses terechrysinsaure Bleioxyd durch Schwefelsäure zersetzt, so erhält man eine Lösung von Terechrysinsäure.

Wird diese Lösung abgedampft, so bleibt ein teigartiger, orangegelber, unkrystallisirbarer Rückstand von anfangs sehr saurem, darauf herbem und bitterm Geschmacke.

Diese Säure ist in jedem Verhältnisse in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Das bei 120° getrocknete Bleisalz gab einen Rückstand an Blei und Bleioxyd, der 0,665 Grm. Bleioxyd auf 1,079 Grm. angewendete Substanz entsprach, woraus die Zahl 865,7 für das Aequivalent der Säure folgt.

2,741 Grm. Salz, welches 0,946 Grm. Säure enthielt, gaben:

Wasser	0,3880,	entsprechend	H 0,0431
Kohlensäure	1,8255	„	C 0,4978
			O 0,4035.

Dasselbe Salz wurde, nachdem es wiederholt mit siedendem Wasser behandelt worden war, um das möglicherweise noch darin enthaltene terebenzinsaure Bleioxyd zu trennen, ein zweites Mal analysirt.

1,016 Grm. so gereinigtes terechrysinsaures Bleioxyd gaben eine Menge Blei und Bleioxyd, die 0,631 Grm. Bleioxyd entsprach und für das Aequivalent die Zahl 850,84 gab.

2,129 Grm. dieses Salzes, das 0,807 Grm. Säure enthielt, gaben:

Wasser	0,3265,	entsprechend	H 0,0362
Kohlensäure	1,4735	„	C 0,4023
			O 0,3685.

Letztere Zahlen nähern sich der Formel:

$$C_6 H_3 O_4,$$

von welcher auch die ersteren nur sehr wenig abweichen:

			Berechnet.	1. Versuch.	2. Versuch.
C_6	=	450,0	50,70	52,60	49,81
H_3	=	37,5	4,23	4,55	4,48
O_4	=	400,0	45,07	42,85	45,71
		887,5	100,00	100,00	100,00.

Die Formel der freien Terechrysinsäure ist wahrscheinlich:

$$C_6 H_4 O_5 = C_6 H_3 O_4 + HO.$$

Die Terechrysinsäure ist nicht flüchtig; bei der Destillation giebt sie anfangs Kohlensäure, eine saure, wenig gefärbte Flüssigkeit, darauf entzündliche Gasarten, eine gelbliche, ölartige Substanz und einen reichlichen Rückstand von sehr compacter Kohle.

Die terechrysinsauren Salze sind gelb oder orangeroth. Die meisten derselben sind in Wasser löslich.

Der Terechrysinäther ist eine schleimige, dunkel-orangerothe Flüssigkeit und riecht nach Terebenzinäther, von welchem er immer einige Spuren enthält.

Bei der Destillation giebt diese Aetherart Producte, welche der, die die Säure liefert, entsprechen, nämlich eine fast farblose ätherische Flüssigkeit, eine ölartige Substanz und einen reichlichen Rückstand von Kohle.

Untersuchung der harzigen Substanz.

Sie wechselt in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften, je nachdem die Einwirkung der Salpetersäure kürzere oder längere Zeit fortgesetzt wurde. War die Reaction nur schwach, so ist die harzähnliche Substanz rothbraun, bei gewöhnlicher Temperatur weich und fast gänzlich in Alkohol löslich.

Wurde die Reaction längere Zeit fortgesetzt, so ist die harzige Substanz gelb und bei gewöhnlicher Temperatur zerreiblich.

Mit siedendem Alkohol behandelt, trennt sie sich in zwei Theile:

Der unlösliche Theil besteht aus Terephthalinsäure.

Die weingeistige Lösung giebt beim Abdampfen eine harzige Substanz, aus welcher siedendes Wasser eine ziemlich beträchtliche Menge von Terebenzinsäure abscheidet.

Die auf diese Weise erschöpfte harzige Substanz enthält drei stickstofffreie Harze.

Das eine, das A-Harz, ist in kaltem Alkohol unlöslich, löst sich aber, wiewohl in geringer Menge, in siedendem Alkohol, woraus es sich als gelbes, anscheinend nicht krystallinisches Pulver abscheidet. Es ist in Ammoniak und Kalilösung unlöslich und schmilzt erst über 100°. Es nähert sich also den Unterharzen.

Ich suchte so viel als möglich diese Substanz durch Waschen mit heissem Alkohol und Ammoniak zu reinigen.

0,4595 Grm. dieses bei 100° getrockneten Harzes gaben:

Kohlensäure	0,950,	entsprechend	C 0,2590
Wasser	0,236	„	H 0,0260
			O 0,1745.

Diese Zahlen geben die Formel:

$$C_{10} H_6 O_5.$$

Die Eigenschaften dieses Körpers veranlassen mich aber, ein weit höheres Atomgewicht desselben anzunehmen; da mir das Colophen $C_{40} H_{32}$ mit Salpetersäure einen mit dem A-Harze identischen Körper gab, so schlage ich die Formel

$$C_{40} H_2 O_{20}$$

vor, die durch folgende Zahlen ausgedrückt wird:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{40}	= 3000	56,60	56,36
H_{24}	= 300	5,66	5,65
O_{20}	= 2000	37,74	37,99
	5300	100,00	100,00.

Die beiden anderen Harze sind in kaltem Alkohol auflöslich und nehmen bei der Auflösung eine gewisse Menge des A-Harzes mit sich; es gelang mir jedoch, sie davon durch wiederholtes Auflösen in schwachem und kaltem Alkohol zu befreien.

Von den beiden, bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol löslichen Harzen ist das eine, das B-Harz, in Ammoniak und *den alkalischen Laugen unlöslich*. Es schmilzt unter 100° und

zeigt eine gewisse Analogie mit den löslichen Neutralharzen, z. B. mit dem Abiëtin. Nachdem es im Luftbade bei 60° und dann längere Zeit bei 100° getrocknet worden war, gab es mir bei der Analyse folgende Resultate:

Analysirte Substanz: 0,6210 Grm.

Kohlensäure	1,597,	entsprechend	C 0,4355
Wasser	0,412	„	H 0,0457
			O 0,1398,

woraus man als wahrscheinliche Formel:

$$C_{40} H_{24} O_{10}$$

ableiten kann.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{40}	= 3000	69,79	70,12
H_{24}	= 300	6,97	7,31
O_{10}	= 1000	23,24	22,57
	4300	100,00.	

Das dritte, das C-Harz, ist in Alkohol, Ammoniak und den alkalischen Flüssigkeiten löslich; bei 100° geräth es in eine halbe Schmelzung. Es ist augenscheinlich den gewöhnlichen Harzen, z. B. dem Colophonium, analog.

0,515 Grm. der, wie die beiden anderen, anfangs bei 60° und dann bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Elementaranalyse:

Kohlensäure	1,169,	entsprechend	C 0,3187
Wasser	0,288	„	H 0,0320
			O 0,1643,

was vollkommen der Formel:

$$C_{40} H_{24} O_{16}$$

entspricht.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{40}	= 3000	61,22	61,16
H_{24}	= 300	6,12	6,21
O_{16}	= 1600	32,66	32,63
	4900	100,00	100,00.

Ein jedes dieser drei Harze erinnert durch seine Eigenschaften an die verschiedenen Harze, die man in verschiedenen Naturproducten antrifft; die Gegenwart einer von der Benzoësäure wenig verschiedenen Säure in der Harzmasse macht die Aehnlichkeit noch augenscheinlicher. Die künstlichen Harze unterscheiden sich aber wesentlich von den natürlichen durch ihre Zusammensetzung, sie enthalten nämlich weniger Wasserstoff und *weit mehr* Sauerstoff.

Einige Versuche führen mich zu der Annahme, dass die türlichen Harze mit Salpetersäure den eben beschriebenen Kör- rn A, B und C analoge Producte liefern. Durch Behandeln der marsäure mit Salpetersäure erhielt ich in der That eine in kohol unlösliche Substanz, die mit dem B-Harze identisch zu in schien; letzteres unterscheidet sich von der Pimarsäure

$$C_{40}H_{30}O_4$$

ur dadurch, dass sie O_6 mehr, H_6 weniger enthält.

Bei Betrachtung der Formeln, welche die Zusammensetzung er so eben behandelten Körper ausdrücken, kommt man zu lgendem allgemeinem Resultat:

Diese Körper lassen sich als zwei Reihen bildend betrachten. ie erste Reihe umfasst diejenigen, welche weniger als zwanzig equivalente Kohlenstoff enthalten und die sich vorzugsweise vom erpentinöle oder dem isomeren Tereben ableiten lassen.

Ich habe diese Körper in folgender Tafel zu gruppiren ver- ucht, so dass durch Gleichungen ihre Beziehung hinsichtlich rer Zusammensetzung mit dem Terpentinöle und die Art und Veise ihrer Bildung deutlich wird.

ereben $C_{20}H_{16} + 26O = 6HO$	Terpentinsäure	$C_{14}H_{10}O_8$
	Oxalsäure	$C_4H_2O_8$
	Kohlensäure	C_2O_4
ereben $C_{20}H_{16} + 15O = 2HO$	Terpentinsäure	$C_{14}H_{10}O_8$
	Terechrysinsäure	$C_6H_4O_5$
ereben $C_{20}H_{16} + 24O = 8HO$	Terephthalinsäure	$C_{16}H_6O_8$
	Oxalsäure	$C_4H_2O_8$
ereben $C_{20}H_{16} + 14O = 5HO$	Terebenzinsäure	$C_{14}H_7O_4$
	Terechrysinsäure	$C_{16}H_4O_5$
ereben $C_{20}H_{16} + 22O = 5HO$	Terechrysinsäure	$C_{12}H_8O_{10}$
	Oxalsäure	$C_4H_2O_8$
	Cyanwasserstoff-säure	$C_4H_2N_2$.

Die zweite Reihe umfasst die drei Harzsubstanzen, die vierzig equivalente Kohlenstoff enthalten und vom Colophen $C_{40}H_{32}$ geleitet werden können:

das B-Harz $C_{40}H_{24}O_{10} = C_{40}H_{12} + 10HO$
das C-Harz $C_{40}H_{24}O_{16} = C_{40}H_8 + 16HO$
das A-Harz $C_{40}H\ O_{20} = C_{40}H_4 + 20HO$.

Bei Vergleichung dieser drei Formeln sieht man, dass die Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen constant bleiben, die Sauerstoffmengen aber in dem Verhältnisse wie 10 : 16 : 20 zunehmen, oder, wenn man annimmt, dass die ganze Menge des Sauerstoffes mit dem Wasserstoffe in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden, verbunden sei, so vermindert sich das Verhältniss des Wasserstoffs wie 12 : 8 : 4.

Kurz, alle diese Verbindungen können, die ersteren vom Tereben, die anderen vom Colophen, durch Entziehung von Wasserstoff und Hinzufügen von Sauerstoff abgeleitet werden.

Die Resultate der Einwirkung der Salpetersäure auf das Tereben und Colophen scheinen diese Ansicht zu bestätigen.

Das Colophen verwandelte sich in der That fast gänzlich in Harzsubstanzen, gab jedoch ein wenig Terebenzinsäure, Terechrysinsäure, Terpentinsäure und Oxalsäure. Das Tereben lieferte mir aber, wider mein Erwarten, dieselben Producte als das Terpentinöl selbst und namentlich eine beträchtliche Menge von Harzsubstanzen.

Dieser Gegenstand erfordert noch vielfältige Untersuchungen; das Studium der Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf das Terpentinölhydrat

$$C_{20}H_{16} + 6HO$$

auf das Abiëtin:

$$C_{40}H_{32} + 4HO$$

und auf die beiden künstlichen Campherarten, mit welchen ich mich schon ernstlich beschäftigt habe, wird hoffentlich diesen Gegenstand aufklären.

XXVIII.
Ueber die Amide des Naphtalidams.

(Auszug.)

Von
Lesbos.

(Compt. rend. XXIV, p. 1091.)

Das Anilin ist nicht das einzige Alkaloïd, welches unter Verlust von Wasserstoff Verbindungen geben kann, welche den mit *Ammoniak* erhaltenen ähnlich sind. Ich habe mich überzeugt,

dass das Naphtalidam zur Entstehung von Amiden Veranlassung geben kann, welche sich unter ähnlichen Umständen bilden wie die, welche die Entstehung der Amide und Anilide begleiten.

Naphtalidam-Carbamid $C_{21}H_{16}N_2O$ *). Das neutrale Naphtalidam-Oxalat, der trocknen Destillation unterworfen, schmilzt zuerst unter Verlust von Krystallwasser. Gleich darauf beginnt die geschmolzene Masse zu effervesciren und es entwickelt sich Wasser und gleiche Volumina Kohlenoxyd und Kohlensäure; zu gleicher Zeit destillirt Naphtalidam über und eine neue Substanz, der ich den Namen *Naphtalidam Carbamid* beilege. Die gelbliche Masse, welche sich im Recipienten findet, wird lange Zeit mit Alkohol ausgekocht; dieser nimmt das beigemischte Naphtalidam hinweg und hinterlässt das Naphtalidam-Carbamid rein. Dasselbe stellt eine leichte Masse dar von grosser Weisse und etwas seidenartigem Ansehen. Es ist nicht flüchtig ohne Zersetzung und destillirt erst bei hoher Temperatur, wobei sich zu gleicher Zeit eine Portion unter Verkohlung zerlegt. Es ist unlöslich in Wasser und äusserst wenig löslich in siedendem Alkohol, aus welchem es sich in der Kälte als ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver absetzt. Die verdünnten Säuren und Kali greifen es nicht an.

Mehrere Analysen führten zu der Formel:

$$C_{21}H_{16}N_2O.$$

Diese Formel erklärt sich folgendermaassen: Das neutrale Oxalat $C_2O_4H_2 + 2(C_{10}H_9N)$ giebt:

$$C_{22}H_{20}N_2O_4 = C_{21}H_{16}N_2O + H_4O_2 + CO.$$

Da sich aber zu gleicher Zeit Kohlensäure und Naphtalidam in Folge der Zersetzung eines Theils des angewendeten Oxalats entwickeln, müssen zur Darlegung der Reaction in allen ihren Details zwei Aequivalente neutrales Naphtalidam-Oxalat angewendet werden:

$$2(C_{22}H_{20}N_2O_4) = 2(C_{10}H_9N + \underbrace{C_{21}H_{16}N_2O}_{\text{Naphtal.-Carb.}} + 3H_2O + 2CO + CO_2.$$

Schwefel-Naphtalidam-Carbamid $C_{21}H_{16}N_2S$. Es erzeugt sich durch directe Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Naphtalidam. Wenn man eine Lösung von Naphtalidam in absolutem

*) *In der Schreibweise Gerhardt's*, H = 1, C = 12, O = 16.

Alkohol in Berührung mit Schwefelkohlenstoff bringt, so setzt sich nach Verlauf von einem oder zwei Tagen eine weisse krystallinische Substanz ab, welche die Wände des Gefässes bedeckt. Die Mutterlaugen enthalten Schwefelwasserstoff-Naphtalidam gelöst.

Wendet man sehr verdünnte Lösungen von Naphtalidam und Schwefelkohlenstoff in absolutem Alkohol an, so setzt sich das Schwefel-Naphtalidam-Carbamid in weissen, sehr glänzenden Nadeln ab. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse ergab als Formel dieses Productes:

$$C_{21} H_{16} N_2 S.$$

Seine Bildung erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$2 C_{10} H_9 N + CS_2 = C_{21} H_{16} N_2 S + H_2 S.$$

Mit einer alkoholischen Auflösung von Kali gekocht, ersetzt sich der Schwefel durch Sauerstoff und das Naphtalidam-Carbamid wird regenerirt:

$$C_{21} H_{16} N_2 S + H_2 O = C_{21} H_{16} N_2 O + H_2 S.$$

Die Oxalsäure giebt bei der Destillation einfach gewässerte Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Werden die neutralen Oxalate der organischen Alkalien erhitzt, so geben sie entweder Oxamid oder Formiamide oder Carbamide.

Bezeichnen wir das Ammoniak + H mit Am, das Anilin + H mit An und das Naphtalidam + H mit Np, so zeigt die folgende Tafel die Bildung der sämmtlichen, aus neutralen Oxalaten abgeleiteten Amide, nach der Schreibweise Laurent's, nach welcher das Zeichen: — die Menge Wasserstoff anzeigt, welche man in der Form von Wasser hinzufügen müsste, um das Ammoniak-, Anilin- oder Naphtalidamsalz zu erhalten.

Zweibasische Säuren.

Oxalat-Reihe	$C_2 O_4 R_2$
Ammoniak-Oxalat	$C_2 O_4 Am_2$
Oxamid	$C_2 O_2 \overline{(Am)}_2$
Anilin-Oxalat	$C_2 O_4 An_2$
Carbonat-Reihe	$C_2 O_3 R_2$
Ammoniak-Carbonat	$CO_3 Am_2$
Carbanilid	$CO \overline{(An)}_2$

Schwefel-Carbanilid	$CS\,(\overline{\overset{2}{A}n})_2$
Naphtalidam-Carbamid	$CO\,(\overline{\overset{2}{N}p})_2$
Schwefel-Naphtalidam-Carbamid	$CS\,(\overline{\overset{2}{N}p})_2$.

Einbasische Säuren.

Formiat-Reihe	$CO_2\,HR$
Ammoniak-Formiat	$CO_2\,HAm$
Formiamid	$CO_2\,H\overline{\overset{2}{A}m}$
Formanilid	$COH\,\overline{\overset{2}{A}n}$.

Aehnliche Verbindungen wird man wahrscheinlich mit sämmtlichen stickstoffhaltigen, nicht oxygenirten Alkalien (Chinolein, Coniin, Nicotin etc.) erhalten.

XXIX.

Ueber die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure.

Von

Carl Wetherill aus Philadelphia.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XII, 107.)

Es ist bekannt, dass alle Reagentien, die man auf Gerbsäure einwirken lässt, daraus Gallussäure abscheiden. Ich unternahm einige Versuche in der Absicht, zu untersuchen, ob in dem Tannin ein Körper existire, der mit der Gallussäure die Gerbsäure der Galläpfel bilden könne.

Zu diesen Versuchen bediente ich mich der käuflichen Gerbsäure, die nach Pelouze's Verfahren dargestellt worden war; ich reinigte sie nochmals durch Auflösen in einem Gemisch von zwei Theilen Aether auf einen Theil Wasser und Auflösen in Wasser, nachdem ich sie bei $+110°$ getrocknet hatte. Sie war völlig weiss; beim Lösen in Wasser und Fällen durch schwefelsaures Chinin wurde die abfiltrirte Flüssigkeit durch Eisenoxydulsalze nicht gefärbt.

Nach mehreren Versuchen fand ich folgende Verhältnisse am geeignetsten, die Gerbsäure durch Schwefelsäure umzuwandeln.

Ich mischte Schwefelsäure von 1,84 Dichtigkeit mit Wasser in dem Verhältnisse von 100 zu 400 Cubikcentimetern. Zu 500 Cubikcentimetern dieser Mischung brachte ich 50 Grm. trocknes Tannin. Ich liess die Flüssigkeit sieden, bis sie beim Erkalten krystallisiren konnte. Als ich sie bei Seite gestellt hatte, fand ich den folgenden Tag einen reichlichen Niederschlag sehr weisser Gallussäure.

Bei diesen Versuchen der Umwandlung durch Schwefelsäure wog ich die Quantität des Tannins und die niedergeschlagene, bei 110° in einer Schale getrocknete Gallussäure. Ich verfuhr auf zweierlei Art:

1) fällte ich die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt, filtrirte, dampfte zur Trockne ab, wog den Rückstand, behandelte ihn mit Aether und wog abermals;
2) fällte ich die Flüssigkeit mit siedender Essigsäure und fällte das Filtrat ein zweites Mal mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd. Nach gehörigem Auswaschen des Niederschlages zersetzte ich ihn mit Schwefelwasserstoff und behandelte die filtrirte Flüssigkeit nach Nr. 1.

Der erste Versuch gab mir 12 p. C. einer in Aether unlöslichen Substanz, die grösstentheils aus gallussaurem Baryt bestand, und 1 — 2 p. C. eines schwarzen Körpers, der von Unreinigkeiten des Tannins herzurühren schien.

Der schwefelsaure Baryt und das schwefelsaure Bleioxyd gaben beim Behandeln mit Salpetersäure und Fällen der entstandenen Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd noch immer Gallussäure. Ausser diesem schwarzen Körper fand ich keine andere Substanz bei der Gallussäure, es schien mir im Gegentheil, als hätte ich alles Tannin in Gerbsäure umgewandelt. Anstatt des kohlensauren Baryts habe ich mit Erfolg Kalk angewendet. Die grösste Menge Gallussäure, die ich erhielt, betrug 87,4 p. C.

Eine Analyse des bei 110° getrockneten Tannins gab mir die Zahlen:

C	= 50,63
H	= 3,64
O	= 45,73
	100,00,

welche uns die schon bekannte Formel $C_{18}H_8O_{12}$ geben.

Larocque und Wackenroder (dieses Journal XXIV, 28 u. 34) haben schon gezeigt, dass diese Umwandlung auch durch Fermente, durch eine in den Galläpfeln enthaltene gährungsfähige Substanz, durch Eiweiss oder Blut vor sich gehen kann, ohne dass eine bestimmbare Menge Gas während der Umwandlung sich entwickelte.

Hünefeld (dieses Journal XVI, 359) fand, dass Tannin unter dem Einflusse oxydirender Substanzen, wie des Mangansuperoxydes, der Chromsäure, des Quecksilberoxydes u. s. w., ohne Bildung von Gallussäure zerstört wird.

Aus diesen Versuchen scheint mir hervorzugehen, dass die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure unter Aufnahme von Wasser vor sich geht und dass das Tannin isomer mit der bei 100° getrockneten Gallussäure ist; es erscheint dieses deutlicher, wenn man die procentische Zusammensetzung der Analysen und die Formeln beider Körper vergleicht:

Gallussäure nach Pelouze.		Berechnet.		Analyse des Tannins.		Berechnet.	
C	49,56	C_7	49,41	C	50,63	C_{18}	50,93
H	3,70	H_3	3,54	H	3,64	H_8	3,79
O	46,74	O_5	47,06	O	45,73	O_{12}	45,28
	100,00		100,00		100,00		100,00.

Diese Zahlen kommen sich, wie man sieht, ziemlich nahe. Bedenkt man überdiess, dass man niemals von der Reinheit der nicht krystallisirenden Gerbsäure überzeugt sein kann und dass kleine Differenzen in der Zusammensetzung von einer Unreinigkeit einer derselben herrühren können, dass ferner die Gerbsäure das Bestreben hat, sich mit zwei Atomen Base zu verbinden, so kann man wohl annehmen, dass die Gerbsäure der Galläpfel isomer mit der bei 100° getrockneten Gallussäure sei. Nimmt man für letztere die Formel:

$$C_7 H_3 O_5$$

an, so kann erstere ausgedrückt werden durch:

$$C_{14} H_6 O_{10};$$

wenn man endlich die schon genannten Reagentien auf die Gerbsäure einwirken lässt, so bildet sich die krystallisirte Gallussäure unter Absorption eines Aequivalents Wasser. Ich bedaure, dass ich durch Mangel an Zeit abgehalten wurde, die *Sättigungscapacität der* Gerbsäure für alle Basen zu bestim-

men, die nothwendig zur Annahme der oben ausgesprochenen Theorie wäre.

XXX.

Ueber die Chrysamminsäure.

Briefliche Mittheilung

des

Herrn **Mulder.**

— — Die Zusammensetzung der Chrysamminsäure wird ausgedrückt durch die Formel $C_{14}HN_2O_{11}+HO$. Schunck hat dafür $C_{15}HN_2O_{12}+HO$ gegeben.

Die von mir analysirten Salze sind:

das	chrysamminsaure	Kali	$C_{14}HN_2O_{11}+KO+3Aq$,
das	„	Natron	$C_{14}HN_2O_{11}+NaO+3Aq$,
der	„	Baryt	$C_{14}HN_2O_{11}+BaO+5Aq$,
der	„	Kalk	$C_{14}HN_2O_{11}+CaO+6Aq$,
die	„	Magnesia	$C_{14}HN_2O_{11}+MgO+6Aq$,
das	„	Manganoxydul	$C_{14}HN_2O_{11}+MnO+5Aq$,
das	„	Kupferoxyd	$C_{14}HN_2N_{11}+CuO+4Aq$,
das	„	Bleioxyd (neutral)	$C_{14}HN_2O_{11}+PbO+5Aq$,
das	„	Bleioxyd (basisch)	$C_{14}HN_2O_{11}+2PbO$; das

Wasser wurde in diesem Salze nicht bestimmt.

Das angegebene Wasser ist die ganze Menge, welche die Salze enthalten. Ich habe nicht untersucht, bei welchen verschiedenen Temperaturen die einzelnen Aequivalente entweichen. Die Salze waren sämmtlich lufttrocken und wurden bis 145 — 155° erhitzt. Sie verlieren das Wasser sehr schwierig; das Barytsalz hält bei 110° noch 2 Aequivalente zurück.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf die trockene Säure ist merkwürdig. Behandelt man die trockene Säure bei 100° mit trockenem Ammoniak, so nimmt dieselbe Ammoniak auf und verliert Wasser; aber nicht in dem Sinne, wie es Robiquet angegeben. Der directe Versuch gab für die Gewichtszunahme, weniger den Verlust des Wassers, auf 100 Theile Säure 4 Theile *(I)*. *Der* Verlust an Wasser betrug 4,8 (II). Es giebt nun

$C_{14} H_2 N_2 O_{14} - HO + NH_3$ für das erste Gewicht 3,8 p. C. und für das zweite 4,3 p. C.

	Versuch.	Rechnung.
I.	4	3,8
II.	4,8	4,3.

Nach Robiquet hätte man auf 100 Theile der Chrysamminsäure für beide Zahlen 2 p. C. erhalten müssen.

Die Zusammensetzung des neuen Amides, welches ich *Chrysamid* nenne, hat sich durch die Analyse zu $C_{14} H_4 N_2 O_{11}$ ergeben und durchaus nicht, wie Robiquet es angiebt, zu C $H_6 N_5 O_{25}$; er nennt dasselbe *Acide Chrysammamique.* — Die Zusammensetzung seines *Chrysammalid*, welche er zu C_{30} H $N_4 O_{24}$ angiebt, kann demnach nicht richtig sein.

Die mitgetheilten Resultate zeigen einen innigen Zusammenhang zwischen der Chrysamminsäure und der Anilinsäure:

Chrysamminsäure $C_{14} HN_2 O_{11}$,
Anilinsäure $C_{14} H_4 N O_9$.

Die Chrysamminsäure ist eine sehr starke; sie giebt detonirende Salze.

Zieht man Salpetersäure, NO_5, von ihrer Zusammensetzung ab, so hat man:

Chrysamminsäure $C_{14} HN_2 O_{11}$
— Salpetersäure $N O_5$
$C_{14} H N O_6$ = Anilinsäure — 3H O.

Nach Cahours giebt die Anilinsäure ein Amid, welches aus $C_{14} H_4 NO_9 + NH_3 - HO$ gebildet ist. Die Chrysamminsäure dagegen giebt ein Amid $C_{14} H_2 N_2 O_{12} + NH_3 - HO$.

Es ist mir sehr wahrscheinlich, dass die Anilin- und Chrysamminsäure beide Oxalsäure enthalten, und dass beide Amide, copulirte Oxamide sind.

Wenn dem so ist, so besteht

die Anilinsäure aus $C_2 O_3 + H_2 O_3 + C_{12} HNO_3$,
die Chrysamminsäure aus $C_2 O_3 + N O_5 + C_{12} HNO_3$.

Die Gruppe $C_{12} HNO_3$ findet sich copulirt in der Pikrinsäure mit $NO_4 + NO_5 + HO = C_{12} H_2 N_3 O_{13}$.

Die Styphninsäure (Oxypikrinsäure) von Erdmann, Will und Böttger scheint nicht dahin zu gehören, denn $C_{12} HN_3 O_{14} = 2NO_5 + C_{12} HNO_4$ giebt ein Aequivalent Sauerstoff mehr.

Wenn die Amide der Chrysamminsäure und Anilinsäure wirklich beide Oxamid enthalten, so würde ihre Zusammensetzung *sein:*

$$\text{Chrysamid} = \begin{cases} C_2\ H_2\ NO_2 = \text{Oxamid}, \\ \quad\ NO_5 = \text{Salpetersäure}, \\ \quad H\ \ O = \text{Wasser}, \\ C_{12}\ H\ NO_3 = \text{Pikringruppe}. \end{cases}$$

$$\text{Anilamid} = \begin{cases} C_2\ H_2\ NO_2 = \text{Oxamid}, \\ \quad H_3\ O_3 = \text{3 Wasser}, \\ C_{12}\ H\ NO_3 = \text{Pikringruppe}. \end{cases}$$

Die Chrysamminsäure zeigt mehrere Eigenschaften, welche sich denen der Anilinsäure nähern, die sich wieder an die Pikrinsäure anschliesst.

XXXI.

Einige Bemerkungen über das specifische Gewicht des Samarskits (Uranotantals).

Von

H. Rose.

(Aus d. Berichten d. Berl. Academie.)

Der Verfasser hatte schon früher bemerkt, dass alle Eigenschaften der von Hrn. Hermann entdeckten, angeblich neuen Säure, der Ilmensäure, welche derselbe in einem Minerale vom Ilmengebirge, das er *Ytteroilmenit* nannte, gefunden hatte, sich sehr genügend erklären lassen, wenn man annimmt, dass jene metallische Säure eine mit Wolframsäure verunreinigte Niobsäure sei. Eben so hat sich ergeben, dass der Ytteroilmenit des Hrn. Hermann vollkommen identisch mit dem Uranotantal von G. Rose sei, und Stücke des Ytteroilmenits, welche Hr. Hermann nach Berlin gesandt hatte, haben diese Angabe vollkommen bestätigt.

Nur in einem Puncte weichen hinsichtlich dieses Minerals die Angaben des Hrn. Hermann wesentlich von denen des Verfassers ab; es ist diess in dem specifischen Gewichte. Aber diese Verschiedenheit der Angaben beruht auf einer sehr merkwürdigen Eigenschaft des Minerals, die besonders in physikalischer Hinsicht sehr hervorgehoben zu werden verdient.

Das specifische Gewicht bei den verschiedenen Stücken des *Samarskits weicht* etwas von einander ab, wie diess auch bei ähn-

lichen Mineralien, dem Gadolinit, Tschewkinit und anderen, der Fall zu sein scheint. Bei den Stücken des Samarskits, die nicht mit Columbit verwachsen waren, wurde dasselbe zwischen 5,625 und 5,617 gefunden. Bei anderen Stücken fand Hr. v. Peretz dasselbe 5,63 und der Verfasser sogar noch höher, nämlich 5,717.

Ganz im Widerspruche mit den angeführten Angaben über das spec. Gewicht des Samarskits stehen die des Hrn. Hermann über das des Ytteroilmenits. Nach ihm ist dasselbe zwischen 5,398 und 5,450. Der Unterschied seiner Angaben von den oben angeführten ist so bedeutend, dass man ihn nicht aus den Schwankungen herleiten kann, die zwischen dem spec. Gewichte der verschiedenen Stücke stattfinden mögen.

Der Samarskit zeigt beim Erhitzen eine auffallende Lichterscheinung, wie diese der Gadolinit, Orthit, Tschewkinit und andere Mineralien zeigen. Alle diese verlieren durch's Erhitzen und nach der Erscheinung des Erglühens die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden zu können. — Auch der Samarskit ist im ungeglühten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure, obgleich schwer, aufschliessbar; aber auch er verliert diese Eigenschaft, nachdem er geglüht worden ist.

Das specifische Gewicht ist bei den Mineralien, welche beim Glühen eine Lichterscheinung zeigen, nach dem Glühen weit bedeutender als im ungeglühten Zustande, wenn auch durch's Glühen kein Unterschied hinsichtlich des absoluten Gewichts hervorgebracht wird. Scheerer zeigte diess beim Gadolinit, Orthit und Allanit von Norwegen; der Verfasser fand es beim Gadolinit von Ytterby und beim Tschewkinit.

Bei dem Samarskit findet aber hinsichtlich des spec. Gewichts im ungeglühten und geglühten Zustande gerade das Umgekehrte statt. Er erhält nach dem Glühen und nachdem die Lichterscheinung sich gezeigt hat, ein leichteres specifisches Gewicht.

Die Stücke, die der Verfasser zu diesen Versuchen anwandte, hatten das spec. Gewicht 5,617; das spec. Gewicht des geglühten und gepulverten Minerals war zwischen 5,37 und 5,485.

Auch die Stücke des Samarskits, welche Hr. Hermann unter dem Namen von *Ytteroilmenit* an G. Rose gesandt und von denen er die Meinung geäussert hatte, dass sie vielleicht ein anderes *Mineral als der Samarskit* wären, verhielten sich hinsicht-

lich des spec. Gewichts eben so wie andere Exemplare des Minerals. Der Verfasser fand das spec. Gewicht desselben im ungeglühten Zustande 5,703, das des geglühten und gepulverten Minerals aber 5,454.

Man sieht hieraus, dass die Angaben des Hrn. Hermann über das spec. Gewicht des Samarskits richtig sind, sich aber auf das Mineral im geglühten Zustande beziehen.

Es ist sehr wahrscheinlich, anzunehmen, dass, wenn ein Körper durch's Glühen in einen isomerischen Zustand übergeht, während er dabei eine Lichterscheinung zeigt, die Ursache der letzteren aus dem Unterschiede in der specifischen Wärme im ungeglühten und geglühten Zustande herrühre. Es ist dem Verfasser in der That geglückt, nach mehreren fruchtlosen Versuchen zu finden, dass die Lichterscheinung, welche der Gadolinit und das vermittelst Ammoniak gefällte Chromoxyd zeigen, mit einer plötzlichen Freiwerdung von Wärme begleitet ist. Es schien nun dem Verfasser wichtig, zu untersuchen, ob eine plötzliche Wärmeentwickelung auch beim Erhitzen des Samarskits während der Lichterscheinung bemerkt werden könne, da bei diesem Minerale durch's Glühen keine Contraction, sondern eine Dilatation des Volumens stattfindet.

Der Verfasser wandte zu diesen Versuchen denselben Apparat an, den er früher beim Gadolinit und beim Chromoxyd benutzt hatte. Er glühte das Mineral in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, die mit einer langen, engen Thermometerröhre luftdicht in Verbindung gebracht worden war, welche, am Ende gebogen, in eine Flüssigkeit tauchte. Während das Mineral in der Glasröhre durch's Erhitzen zum gleichförmigen Glühen gebracht wurde, entwich gleichmässig ein Theil der durch's Erhitzen ausgedehnten Luft durch die Flüssigkeit. Sowie beim Gadolinit und beim Chromoxyd die Lichterscheinung sich zeigte, wurde die Luftentwickelung plötzlich bedeutend stärker; nach Beendigung der Lichterscheinung wurde sie so gleichförmig wie vor derselben. Beim Samarskit konnte aber, als die Lichterscheinung erschien, keine bedeutendere Luftentwickelung wahrgenommen werden; sie blieb eben so gleichförmig während, wie vor und nach derselben.

So wichtig auch das Resultat dieses Versuchs zu sein scheint, *so muss der* Verfasser doch bemerken, dass derselbe zwar mit

aller Sorgfalt angestellt worden ist, indessen doch nur Quantitäten von 3 bis 4 Grammen dazu angewandt werden konnten. Zu den Versuchen mit Gadolinit und Chromoxyd wurden wohl zehnfach grössere Mengen benutzt. Es wäre daher wünschenswerth, dass Chemiker, welche grössere Mengen des Minerals zu ihrer Verfügung haben, mit diesen den Versuch wiederholen möchten.

Hr. Hermann hat die Ilmensäure ausser in dem Ytteroilmenit auch in dem *Pyrochlor* von Miask gefunden. Der Verfasser hat zwar dieses Mineral nicht selbst untersucht, aber doch durch Hrn. Wöhler die aus demselben dargestellte metallische Säure erhalten. Er fand, dass dieselbe vorzugsweise aus Niobsäure besteht, gemengt mit etwas Wolfram- und Pelopsäure und einer nicht unbeträchtlichen Menge von Titansäure.

XXXII.

Neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs.

Hr. Magnus theilte der Berliner Academie die Resultate der Untersuchung eines neuen Zersetzungsproductes des Harnstoffs mit, welches in seinem Laboratorium durch Hrn. Wiedemann erhalten worden ist.

In einer kurzen Notiz *(Annales de Chimie, Sér. III, T. VI)* bemerkt Pelouze, dass salpetersaurer Harnstoff bei etwa 140° unter Entweichen von Kohlensäure und Stickoxydul in salpetersaures Ammoniak und Harnstoff zerfalle; dass ferner bei höherer Temperatur das aus dem salpetersauren Ammoniak entwickelte Stickoxydul die aus dem Harnstoff entstehende Cyanursäure zersetze und dass an ihrer Stelle eine geringe Menge einer neuen, in Wasser schwer löslichen, durch Bleiessig fällbaren Säure auftrete. Dem Verfasser gelang die Darstellung einer solchen Säure nicht; vielmehr fand er unter den Zersetzungsproducten des salpetersauren Harnstoffs stets grössere oder geringere Mengen von Cyanursäure. Dagegen erhielt derselbe beim Erhitzen sowohl des salpetersauren Harnstoffs, als auch des Harnstoffs allein, einen neuen eigenthümlichen Körper, für den er mit Rücksicht auf seine

Zusammensetzung den Namen *Biuret* vorschlägt. Derselbe ist leicht in Wasser und Alkohol löslich; aus ersterem krystallisirt er mit 2 Aeq. Wasser, welche er bei 100° verliert, aus Alkohol wasserfrei. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_4 H_5 N_3 O_4.$$

Das Biuret löst sich in kalter Schwefelsäure unverändert auf und nur anhaltendes Kochen mit derselben zerstört es. Es wird weder von Basen, noch Säuren, noch Metallsalzen aus seinen Lösungen gefällt und ist, so viel der Verf. aus seinen Versuchen schliessen kann, ein indifferenter Körper. Besonders zeichnet sich dasselbe dadurch aus, dass seine Lösung, mit Kalilauge und Kupfervitriollösung versetzt, sich intensiv roth färbt. Beim Erhitzen schmilzt es und verwandelt sich unter Verlust von Ammoniak in Cyanursäure ($3 C_4 H_5 N_3 O_4 - 3 H_3 N = 2 C_6 H_3 N_3 O_6$). Da sich nun aus der Zusammensetzung und der Darstellung des Biurets leicht ersehen lässt, dass zu seiner Bildung der Harnstoff nur Ammoniak zu verlieren braucht ($2 C_2 H_4 N_2 O_2 - H_3 N = C_4 H_5 N_3 O_4$), so scheint der Harnstoff beim Erhitzen zuerst in Biuret und dieses dann in Harnsäure überzugehen. Betrachtet man den Harnstoff als cyansaures Ammoniak ($C_2 HNO_2 + H_3 N$), so kann man das Biuret als zweifach-cyansaures Ammoniak ($2 C_2 HNO_2 + H_3 N$) betrachten. Oder nimmt man mit Berzelius statt der Cyansäure in dem Harnstoff Urenoxyd an und bezeichnet diess mit $Ür = C_2 HNO_2$, so ist Harnstoff ÜrAr und Biuret $Ür_2$Ar.

XXXIII.

Verunreinigung des Jods.

F. Meyer fand eine Sorte Jod, welche sich durch Feuchtigkeit und einen eigenthümlichen Geruch auszeichnete, eine Verunreinigung durch Cyanjod. (Archiv d. Pharm. XLI, 29.)

Fig. 1.

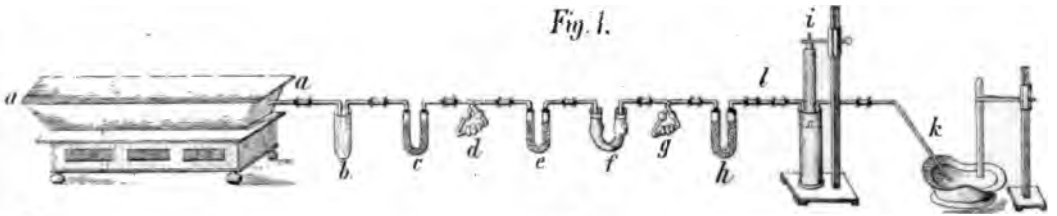
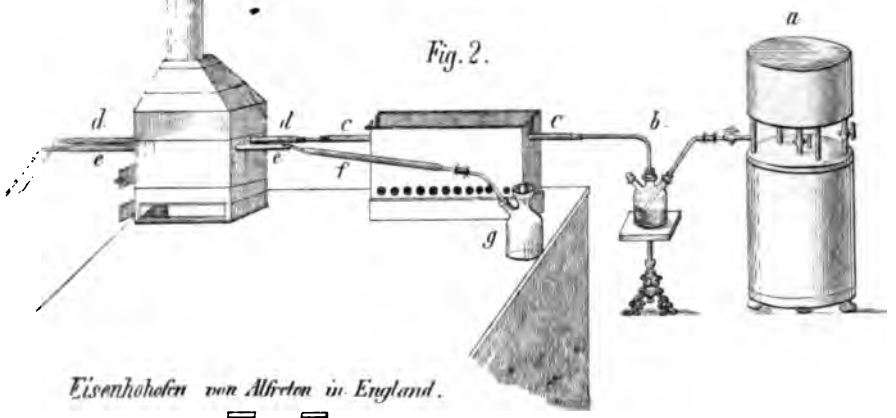


Fig. 2.



Eisenhohofen von Alfreton in England.

Fig. 4.

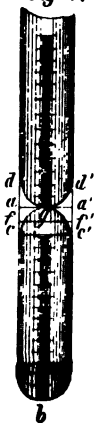
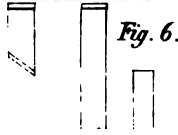
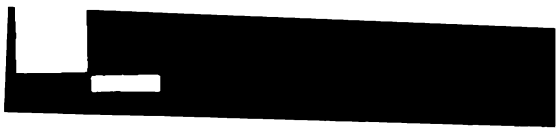


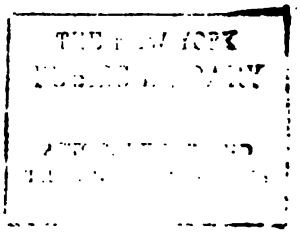
Fig. 5.

Fig 3.

Fig. 6.







XXXIV.

Untersuchungen über den Process der englischen Roheisenbereitung.

Von

R. Bunsen und **L. Playfair.**

(Fortsetzung.)

II. *Theorie der mit Steinkohlen und erhitzter Luft betriebenen Eisenhohöfen.*

Die bisherigen Untersuchungen haben uns auf eine durchschnittliche Zusammensetzung der Gichtgase geführt, wie sie aus dem Zusammenwirken der gesonderten Processe hervorgehen, die in den einzelnen Theilen des Ofenschachtes auftreten. Wir haben dabei an einigen Beispielen den Einfluss zu erläutern gesucht, welchen die Ofenmaterialien auf die mittlere Zusammensetzung der Gase ausüben, die als Endproducte aller dieser Processe an der Gicht zum Vorschein kommen.

Wir wenden uns nun zu dem wichtigsten Theile unserer Untersuchung, welcher die Natur und gegenseitige Beziehung dieser Processe zu einander umfasst. Es handelt sich dabei um die Veränderungen, welche die aufsteigende Luftsäule auf ihrem Wege von der Form bis an die Mündung des Ofens erleidet. Um sie zu verfolgen, haben wir eine Reihe verschiedener Gasproben in den successiven Tiefen des Ofens aufgesammelt und uns dabei derselben Methode bedient, welche Einer von uns seinen Untersuchungen über die Theorie der deutschen, mit Holzkohlen betriebenen Hohöfen zum Grunde gelegt hat.

Der Apparat zum Schöpfen der Gase besteht im Wesentlichen aus einem gegen 26 Fuss langen Röhrensystem von weichem gezogenem Eisen, das man in aufrechter Stellung mit den Materialien im Ofen niedergehen lässt. Dasselbe hatte bei unseren Versuchen 1 Zoll inneren Durchmesser und war aus einzelnen, 5 Fuss langen Stücken zusammengeschraubt, deren luftdichte Verbindung

durch einen geeigneten Kitt bewerkstelligt wurde. Um die Tiefe der Einsenkung jederzeit bestimmen zu können, war das Rohr, welches anfangs ungefähr drei Fuss in der Stunde, später aber langsamer niederging, mit einer Eintheilung versehen. An dem oberen, aus dem Ofen hervorragenden Theile dieser Röhre befand sich ein Bleirohr, vermittelst dessen die Gase an einen zum Experimentiren geeigneten Ort geleitet wurden. Das ganze Röhrensystem wurde durch eine über einen Flaschenzug geführte Kette balancirt, die von einem an dem Ofen senkrecht aufgerichteten hölzernen Balken herabhing. Die bedeutende Hitze der aus dem Ofen hervordringenden Gichtflamme machte es nothwendig, diesen Balken von Zeit zu Zeit mit Wasser zu benetzen, was durch eine in einiger Entfernung aufgestellte grosse Feuerspritze geschah.

Zum Aufsammeln der Gase dienten 4 Zoll lange und $\frac{3}{4}$ Zoll weite, auf beiden Seiten zu engen Röhren ausgezogene Glasröhren, die unter sich und mit dem Bleirohr durch Kautschukverbindungen vereinigt waren. Der oft mehrere Zoll Wasserhöhe betragende Druck, unter welchem die dieses Röhrensystem durchströmenden Gase sich befanden, machte es unmöglich, die Glasröhren, während sie mit dem Bleirohr frei communicirten, vermittelst des Löthrohrs abzuschmelzen. Wir haben daher dieselben vor Beendigung des Versuches jedesmal etwas erhitzt, die Kautschukverbindungen durch umgelegte Schlingen luftdicht verschlossen und das Ausziehen vor dem Löthrohre nicht eher bewerkstelligt, bis der Druck im Innern der Röhren sich durch Abkühlung so weit verringert hatte, dass kein Ausblasen bei dem Abziehen weiter zu befürchten war.

Der Ofen, an welchem wir unsere Versuche angestellt haben, ist Fig. 6 im Durchschnitt dargestellt. Er besitzt die gewöhnliche Grösse und Gestalt der in England üblichen Oefen und wird mit erhitzter Luft von durchschnittlich 330° C. gespeist. Diese Luft strömt unter einem Quecksilberdrucke von 6,75 Zoll aus einer 2,75 Zoll *) im Durchmesser haltenden Düse. Das Eisenerz, welches in diesem Ofen verschmolzen wird, ist ein thoniger Sphärosiderit, der durch einen vorhergehenden Röstprocess in ein von Feuchtigkeit, Kohlensäure und Eisenoxydul befreites Gemenge von Thon und Eisenoxyd umgewandelt wird. Der Ofen

*) Englisches Maass.

erhält bei regelmässigem Gange in 24 Stunden 80 Gichten, deren jede aus 420 Pfund calcinirtem Eisenstein, 390 Pfund Steinkohlen und 170 Pfund Kalkstein, wie wir bereits angeführt haben, besteht und 140 Pfd. Roheisen liefert. Von diesen Materialien wird nun der Kalkstein in faustgrosse Stücke zerschlagen, Kohlen und Eisenstein dagegen in Massen auf den Ofen gegeben, die nicht selten mehr als 20 Pfd. wiegen. Eisenerz und Kalkstein werden ohne vorherige Mengung nach einander in den Ofen gestürzt.

Wir haben uns bei unseren Untersuchungen nur auf die Gase beschränken können, welche oberhalb und unterhalb der Ofenregion auftreten, die den Namen der *Rast* führt. Die Temperatur in den übrigen Ofentheilen ist nämlich so hoch, dass das eingesenkte Eisenrohr sich daselbst durch Erweichung verstopft oder selbst abschmilzt. Die Gase unterhalb der Rast besitzen zwar eine noch höhere Temperatur, allein sie lassen sich zur Untersuchung auffangen, wenn man die vordere, über dem Heerd befindliche dünne Wandung des Ofens durchbohrt und vermittelst eines eingeführten eisernen Rohres die Gase ableitet *).

Wir haben zunächst die oberhalb der Rast aufgefangenen Gasgemenge untersucht und dabei die nachstehenden Resultate erhalten:

Erster Versuch.

Die Einsenkung des Rohrs betrug 5 Fuss; die Gase zeigten einen eigenthümlichen, von dem der Steinkohlengase abweichenden Geruch, brannten mit gelbrother, leuchtender Flamme und waren nicht mit braunen Theerdämpfen beladen. Zahl der Gichten: 6.

*) Die Fundamentalversuche unserer Arbeit sind auf den Besitzungen des Hrn. Oakes zu Riddingshouse an einem Hohofen der Alfreton-Eisenwerke angestellt. Für die liebenswürdige Zuvorkommenheit, mit der dieser ausgezeichnete Techniker uns jede Einsicht in seine metallurgischen Processe gewährte, und für die freundliche Unterstützung, mit welcher er durch seinen Rath und seine Einsichten unsere Arbeit gefördert hat, können wir unsere Anerkennung nicht dankbar genug ausdrücken. Wir beklagen es innig, dass dieser Dank, der dem Lebenden gelten sollte, nur noch dem Todten dargebracht ist. Auch seinen Söhnen, welche uns bei der Ausführung unserer Versuche durch ihre praktischen Erfahrungen unterstützten, fühlen wir uns gedrungen, unsern Dank öffentlich abzustatten, besonders Hrn. C. Oakes, dessen wohlversehenes Laboratorium und dessen Gewandtheit in chemischen Arbeiten uns während unseres *Aufenthalts in Riddingshouse* eine unentbehrliche Hülfe war.

A. *Bestimmung des ölbildenden Gases und der Kohlensäure.*

	Vol.	Pression*).	Temp.	Vol. bei 0° C. u. 1 M.
Angewandtes Gas	132,0	0,6358	12,0° C.	82,93
nach Absorption des HC	131,5	0,6350	11,8 „	82,57
nach Absorption der C̈	122,4	0,6471	11,0 „	76,13.

B. *Untersuchung des von Kohlensäure und ölbildendem Gase befreiten Gases.*

	Vol.	Pression.	Temp.	0° u. 1 M.
Angewandtes Gas	125,2	0,4626	11,0°	55,67
nach Zulassung von O	205,8	0,5452	11,3	107,74
nach der Verbrennung	179,6	0,5168	11,1	89,20
nach Absorption der C̈	149,7	0,4946	11,0	71,17
nach Zulassung von H	321,6	0,6537	11,0	202,09
nach der Verbrennung	179,6	0,5172	11,0	89,29.

Stickstoff	55,35
Kohlensäure	7,77
Kohlenoxyd	25,97
Grubengas	3,75
Wasserstoff	6,73
ölbildendes Gas	0,43
	100,00.

Zweiter Versuch.

Einsenkung des Rohres 8 Fuss. Das Gebläse war vor dem Versuch eine Stunde lang abgestellt; das Auffangen der Gase geschah aber erst, nachdem der Ofen wieder einige Zeit im ruhigen Gange gewesen war. Die Flamme und der Geruch des Gases verhielt sich genau wie beim ersten Versuch. Zahl der Gichten: 14.

A. *Bestimmung des ölbildenden Gases und der Kohlensäure.*

	Vol.	Pression.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	105,4	0,6254	11°	63,36
nach Absorption des HC	104,6	0,6248	11	62,82
nach Absorption der C̈	95,5	0,6173	10,1	56,85.

B. *Bestimmung des von Kohlensäure und ölbildendem Gase befreiten Gases.*

	Vol.	Pression.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	125,4	0,4623	10,5°	55,83
nach Zulassung von O	211,9	0,5680	11	115,70
nach der Verbrennung	185,5	0,5221	11	93,10
nach Absorption der C̈	155,3	0,5032	10	75,39

*) Bei allen diesen Zahlen ist die Correction der Tension des Wasserdampfes bereits angebracht.

nach Zulassung von H	344,8	0,6757	10,5°	224,36
nach der Verbrennung	195,5	0,5342	10,9	100,43.

Stickstoff	54,77
Kohlensäure	9,42
Kohlenoxyd	20,24
Grubengas	8,23
Wasserstoff	6,49
ölbildendes Gas	0,85
	100,00.

Dritter Versuch.

Tiefe der Einsenkung im Ofen 11 Fuss. Entwickelung von Theerdämpfen; Geruch nach Steinkohlengas; Flamme hellgelb und stark leuchtend. Zahl der Gichten: 23.

A. *Bestimmung der Kohlensäure und des ölbildenden Gases.*

	Vol.	Pression.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	108,3	0,6377	9,0°	66,86
nach Absorption des HC	107,6	0,6357	9,0	66,22
nach Absorption der Ċ	98,8	0,6274	9,4	59,93.

B. *Untersuchung des von Kohlensäure und ölbildendem Gase befreiten Gases.*

	Vol.	Pression.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	131,0	0,4773	9,4°	60,45
nach Zulassung von O	218,9	0,5639	9,4	119,33
nach der Verbrennung	186,4	0,5322	9,4	95,90
nach Absorption der Ċ	155,7	0,5126	9,3	77,19
nach Zulassung des H	290,2	0,6336	9,3	177,82
nach der Verbrennung	119,9	0,4540	9,5	52,60.

Stickstoff	52,57
Kohlensäure	9,41
Kohlenoxyd	23,16
Grubengas	4,58
Wasserstoff	9,33
ölbildendes Gas	0,95
	100,00.

Vierter Versuch.

Einsenkung des Rohres in den Ofen 14 Fuss. Zahl der aufgegebenen Gichten: 26. Geruch des Gases: theerartig ammoniakalisch; Theerdämpfe; Flamme: gelblich, nur noch schwach leuchtend.

A. *Bestimmung der Kohlensäure und des ölbildenden Gases.*

	Vol.	Pression.	Temp.	1 M. u. 0°.
Angewandtes Gas	124,2	0,6462	7,5°	78,12
nach Absorption des HC	121,0	0,6529	7,5	76,89
nach Absorption der Ċ	111,5	0,6430	7,5	69,78.

B. *Untersuchung des von Kohlensäure und ölbildendem Gase befreiten Gases.*

	Vol.	Pression.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	147,2	0,4956	7,5°	71,01
nach Zulassung von O	232,6	0,5800	7,5	131,31
nach der Verbrennung	188,4	0,5363	7,7	98,27
nach Absorption der C	156,1	0,5108	7,4	77,63
nach Zulassung von H	291,6	0,6361	7,7	180,40
nach der Verbrennung	144,0	0,4927	7,7	69,00.

Stickstoff	50,95
Kohlensäure	9,10
Kohlenoxyd	19,32
Grubengas	6,64
Wasserstoff	12,42
ölbildendes Gas	1,57
	100,00.

Fünfter Versuch.

Tiefe der Einsenkung des Rohres im Ofen 17 Fuss; 32 Gichten; der Gasstrom, welcher einige Zeit zuvor unterbrochen war, zeigte einen eigenthümlichen Theergeruch. Keine Theerdämpfe. Flamme gelblich, wenig leuchtend.

A. *Bestimmung der Kohlensäure und des ölbildenden Gases.*

	Vol.	Press.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	114,5	0,6414	11,6°	70,45
nach Absorption des HC	113,0	0,6412	11,7	69,48
nach Absorption der C	99,0	0,6320	10,9	60,72.

B. *Untersuchung des von Kohlensäure und ölbildendem Gase befreiten Gases.*

	Vol.	Press.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	125,5	0,4740	12,0°	56,99
nach Zulassung von O	213,4	0,5615	11,8	114,86
nach der Verbrennung	186,2	0,5345	11,8	95,40
nach Absorption der C	160,7	0,5197	11,5	80,14
nach Zulassung von H	332,6	0,6784	11,7	216,38
nach der Verbrennung	171,4	0,5237	11,8	86,04.

Stickstoff	55,49
Kohlensäure	12,43
Kohlenoxyd	18,77
Grubengas	4,31
Wasserstoff	7,62
ölbildendes Gas	1,38
	100,00.

Sechster Versuch.

Einsenkung des Rohrs 20 Fuss. Gase ohne Theerdämpfe, stechend ammoniakalisch riechend, Flamme rein blau, nicht leuchtend. Zahl der Gichten: 38.

A. *Bestimmung der Kohlensäure und des ölbildenden Gases.*

	Vol.	Press.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	96,2	0,7284	12,3°	67,05
nach Absorption des HC	96,2	0,7274	12,1	67,01
nach Absorption der C	87,0	0,7175	12,2	59,75.

B. *Untersuchung des von Kohlensäure und ölbildendem Gase befreiten Gases.*

	Vol.	Press.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	113,9	0,4586	12,2°	50,00
nach Zulassung von O	213,0	0,5590	12,7	113,78
nach der Verbrennung	192,8	0,5391	12,7	99,32
nach Absorption der C	169,8	0,5285	12,1	85,93
nach Zulassung von H	335,5	0,6777	12,7	217,27
nach der Verbrennung	130,7	0,4890	12,2	61,18.

Stickstoff	60,46
Kohlensäure	10,83
Kohlenoxyd	19,48
Grubengas	4,40
Wasserstoff	4,83
	100,00.

Siebenter Versuch.

Einsenkung des Rohrs 23 Fuss. Gas ohne Theerdampf; schwach, aber deutlich nach Cyan riechend und mit nichtleuchtender blassblauer Flamme verbrennend. 42 Gichten.

A. *Bestimmung der Kohlensäure und des ölbildenden Gases.*

	Vol.	Press.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	121,6	0,6517	8°	77,02
nach Absorption des HC	121,6	0,6517	8	77,02
nach Absorption der C	113,0	0,6441	8	70,71.

B. *Untersuchung des von Kohlensäure und ölbildendem Gase befreiten Gases.*

	Vol.	Press.	Temp.	1 M. u. 0° C.
Angewandtes Gas	134,9	0,4817	8,0°	63,14
nach Zulassung des O	230,9	0,5770	8,0	129,46
nach der Verbrennung	208,9	0,5560	8,0	112,86
nach Absorption der C	180,1	0,5312	7,3	93,18
nach Zulassung des H	333,6	0,6720	7,7	218,03
nach der Verbrennung	127,7	0,4730	7,8	58,73.

Stickstoff	58,28
Kohlensäure	8,19
Kohlenoxyd	26,97
Grubengas	1,64
Wasserstoff	4,92
	100,00.

Achter Versuch.

Einsenkung des Rohrs 24 Fuss. Anzahl der Gichten und Verhalten der Gase wie im letzten Versuch.

A. *Bestimmung der Kohlensäure und des ölbildenden Gases.*

	Vol.	Press.	Temp.	1 M. u. 0°.
Angewandtes Gas	141,8	0,6562	10,9°	89,48
nach Absorption des H C	141,8	0,6562	10,9	89,48
nach Absorption der C	128,3	0,6523	11,0	80,46.

B. *Untersuchung des von Kohlensäure und ölbildendem Gase befreiten Gases.*

	Vol.	Press.	Temp.	1 M. u. 0°.
Angewandtes Gas	139,7	0,4792	11,0°	64,36
nach Zulassung von O	207,9	0,5479	11,0	109,50
nach der Verbrennung	181,6	0,5215	11,0	91,05
nach Absorption der C	148,1	0,5011	11,0	71,35
nach Zulassung von H	286,3	0,6267	11,2	172,36
nach der Verbrennung	164,6	0,5075	11,5	80,16.

Stickstoff	56,75
Kohlensäure	10,08
Kohlenoxyd	25,19
Grubengas	2,33
Wasserstoff	5,65
	100,00.

Das Gas, welches in unmittelbarer Nähe über der Form erzeugt wird, zeigt eine so merkwürdige Zusammensetzung, dass wir ihm eine ganz besondere Aufmerksamkeit widmen zu müssen geglaubt haben. Zwei bis dritthalb Fuss über dem Puncte gesammelt, wo die Gebläseluft in den Ofen tritt, enthält es schon keine Spur von freiem Sauerstoff mehr. Eben so wenig lässt sich darin die geringste Spur von Kohlensäure entdecken. Oelbildendes Gas und Grubengas können natürlich ebenfalls unter den Bestandtheilen desselben nicht auftreten, da es aus Kohlen erzeugt wird, die während einer langen Zeitdauer der höchsten Weissglühhitze ausgesetzt waren. Dagegen enthalten die Gase einen Bestandtheil, dessen Auftreten an diesem Puncte des Ofens das *höchste Interesse* darbietet. Es finden sich nämlich merkwür-

diger Weise nicht unbedeutende Spuren von Cyan darin, welches sich durch seinen unverkennbaren stechenden Geruch auf das Deutlichste zu erkennen giebt. Das von den mechanisch mit fortgerissenen festen Theilen völlig befreite Gas theilt diesen Geruch selbst dem Wasser beim Schütteln mit. Es verbrennt, mit Sauerstoff gemengt, mit leuchtender violettgelblicher Flamme, während die über der Rast aufgefangenen, aus Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserstoff bestehenden Gasgemenge mit rein blauer, im hellen Tageslichte kaum sichtbarer Flamme verbrennen. Zur Berechnung der Zusammensetzung dieses Gasgemenges, dessen Analyse nach derselben Methode vorgenommen werden kann, welche wir im Vorhergehenden befolgt haben, ergeben sich folgende leicht zu entwickelnde Bedingungsgleichungen.

Nennt man die zur Analyse verwandte Gasmenge A, die Menge des darin enthaltenen Wasserstoffs, Kohlenoxyds, Cyans und Stickstoffs der Reihenfolge nach x, y, z, n, bezeichnet man ferner die Menge des zur Verbrennung hinzugefügten Sauerstoffs durch O, den nach erfolgter Verbrennung zurückbleibenden Sauerstoff durch p und die nach der Verbrennung und später nach Absorption der Kohlensäure gemessenen Volumina des Gases durch B und C, so ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$A = x + y + z + n$$
$$B = O + n + z + \tfrac{1}{2}y - \tfrac{1}{2}x$$
$$C = O + n - z - \tfrac{1}{2}y - \tfrac{1}{2}x$$
$$O - p = \tfrac{1}{2}x + \tfrac{1}{2}y + 2z.$$

Die aus diesen Bedingungsgleichungen bestimmten Werthe der gesuchten Grössen sind:

$$x = O - B + \left(\frac{C - p + A}{2}\right)$$
$$y = B - O + \left(\frac{A - 3C + 3p}{2}\right)$$
$$z = \frac{C - A + 2O - 3p}{4}$$
$$n = \frac{3C - p + A - 2O}{4}.$$

Das nur sechs Fuss über dem Bodenstein des Ofens in einer Entfernung von $2\frac{1}{2}$ Fuss über der Form aufgefangene Gas gab bei *der eudiometrischen* Analyse folgende Resultate:

	Vol.	Press.	Temp.	I M. u. 0°.
Angewandtes Gas	141,3	0,4935	8,5	67,63
nach Zulassung von O	180,1	0 5323	8,5	92,98
nach der Verbrennung	156,5	0,5083	8,7	77,10
nach Absorption der C	110,1	0,4688	9	49,97
nach Zulassung von H	199,2	0,5493	9	105,93
nach der Explosion	155,7	0,5077	9	76,53.

Die aus diesen Zahlen nach den zuletzt entwickelten Gleichungen berechnete Zusammensetzung ist:

Stickstoff	58,05
Kohlenoxyd	37,43
Wasserstoff	3,18
Cyan	1,34
	100,00.

Berechnet man nach Abzug der dem Wasserstoff entsprechenden Sauerstoffmenge und unter Berücksichtigung des im Cyan enthaltenen Stickstoffs das Verhältniss des Stickstoffs zu dem in den Gasen enthaltenen Sauerstoff, so ergeben sich die Zahlen 79,2 : 22,8, welche um 2,0 im Sauerstoffgehalt von der Zusammensetzung der Luft abweichen.

Aus der nachstehenden übersichtlichen Zusammenstellung der eben mitgetheilten Analysen sind die Veränderungen ersichtlich, welche die aufsteigende Gassäule in den verschiedenen Tiefen des Ofens erleidet.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Höhe d. Gicht	5	8	11	14	17	20	23	24	34
Stickstoff	55,35	54,77	52,57	50,95	55,49	60,46	58,28	56,75	58,05
Kohlensäure	7,77	9,42	9,41	9,10	12,43	10,83	8,19	10,08	0,00
Kohlenoxyd	25,97	20,24	23,16	19,32	18,77	19,48	26,97	25,19	37,43
Grubengas	3,75	8,23	4,58	6,64	4,31	4,40	1,64	2,33	0,00
Wasserstoff	6,73	6,49	9,33	12,42	7,62	4,83	4,92	5,65	3,18
ölbild. Gas	0,43	0,85	0,95	1,57	1,38	0,00	0,00	0,00	0,00
Cyan	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Spur	Spur	1,34
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Ein Blick auf diese Zusammenstellung zeigt, dass das Grubengas noch als ein wesentlicher Bestandtheil selbst derjenigen Gasgemenge betrachtet werden muss, welche in einer Tiefe von 24 Fuss im Ofen auftreten. Da dieser Kohlenwasserstoff, wie Einer von uns an einem anderen Orte durch Versuche erwiesen hat, weder durch directe Verbindung des Wasserstoffs mit Kohle, noch durch Zersetzung des Wassers auf Kosten der Kohle erzeugt werden kann, sondern vielmehr allein als ein Destillationsproduct *der Kohlen* betrachtet werden muss, so ergiebt sich die für die

Theorie des englischen Eisenhohofenprocesses nicht uninteressante Thatsache:

dass die Region des Ofens, in welcher die Vercoakung der Steinkohlen erfolgt, bis über eine Tiefe von 24 Fuss hinabreicht.

Wenn man erwägt, in welchem unvollkommenen Zustande der Zerkleinerung die oft $\frac{1}{4}$ Centner schweren Steinkohlen in den Ofen gelangen, so kann es übrigens kaum befremden, dass der Raum, in welchem ihre Umwandlung in Coaks erfolgt, über die Hälfte der ganzen Tiefe des Eisenhohofens einnimmt.

Die Gasanalysen zeigen ferner, dass der Stickstoffgehalt derselben bei einer Tiefe von 14 Fuss ein Minimum, ölbildendes Gas, Grubengas und Wasserstoff dagegen ein Maximum erreichen. Da diese letzteren Gase nur aus den Steinkohlen unter dem Einflusse einer erhöhten Temperatur entstehen, so ergiebt sich daraus die Thatsache:

dass der Destillationsprocess der Steinkohlen in einer Tiefe von 14 Fuss sein Maximum erreicht.

Wir haben bei den einzelnen Versuchen bemerkt, dass die Gase bis zu einer Tiefe von 14 Fuss frei von Theerdämpfen auftreten, von diesem Puncte an aber bis zu einer Tiefe von 17 Fuss reichlich damit beladen sind. Das Verschwinden dieser Dämpfe in den oberen Tiefen des Ofens beweist daher, dass dieselben bei ihrem Durchgange durch die glühende Kohlenschicht auf Kosten der dort herrschenden höheren Temperatur und des daselbst auftretenden Wasserdampfes eine Zersetzung erleiden, aus welcher sich das unregelmässige Verhältniss erklärt, das in diesen oberen Ofenregionen zwischen der Kohlensäure und dem Kohlenoxydgase herrscht.

Vergleicht man endlich die verschiedenen Mengen des Kohlenoxyds und der Kohlensäure in den verschiedenen Tiefen des untersuchten Ofenraums mit einander, so zeigt sich in dem Verhältniss dieser Gase keine Spur einer gegenseitigen Abhängigkeit, wie sie bei den kleineren, mit Holzkohlen betriebenen, deutschen Hohöfen beobachtet wird. Um diese Erscheinung zu begreifen, darf man nur die Verhältnisse etwas näher in's Auge fassen, welchen die Möllerung in dem Ofenschacht ausgesetzt ist. Wir haben so eben gesehen, dass die Steinkohlen den 24 Fuss langen Weg von der Ofenmündung bis an die Rast zurücklegen

müssen, um ihre flüchtigen kohlenstoffhaltigen Producte und sowohl das hygroskopisch darin enthaltene, als auch das bei der Destillation daraus gebildete Wasser abzugeben. Wenn wir nun auch annehmen, dass die in diesem Theile des Ofens herrschende Temperatur durch den ununterbrochen vor sich gehenden Gasificationsprocess nicht so tief erniedrigt ist, dass die Reduction des Eisenerzes dadurch verhindert wird, so würde dessenungeachtet diese Reduction der Erze, durch welche das Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt und das gegenseitige Abhängigkeitsverhältniss dieser Gase herbeigeführt wird, keineswegs in dieser oberen Hälfte des Ofens ihren regelmässigen Fortgang nehmen können. Die Erze befinden sich nämlich bei ihrem Durchgange durch den Ofenschacht zugleich unter dem reducirenden Einflüsse der Ofengase und der oxydirenden Einwirkung des fortwährend aus den inneren, noch nicht vercoakten Theilen der grossen Steinkohlenstücke hervordringenden Wasserdampfes. Sie sind daher fortwährend localen Oxydations- und Reductionsprocessen unterworfen, die das Verhältniss zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff von localen Einflüssen abhängig machen.

Berücksichtigt man nun, von dieser Thatsache ausgehend, dass Kohlenoxydgas und Kohlensäure an der Mündung des Ofenschachts, so wie an der unteren Grenze desselben, in fast gleicher Menge und in annähernd gleichen Verhältnissen auftreten, so wird man noch mehr zu der Ansicht veranlasst, dass der Heerd der Reductionsprocesse in noch tieferen Regionen des Ofens zu suchen ist. Jeder Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht muss aber verschwinden, sobald man auf das Verhältniss zurückgeht, in welchem der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der sämmtlichen untersuchten Gasgemenge zu einander stehen. Wäre nämlich die Reduction des Erzes und die Entwickelung der Kohlensäure aus dem Kalkstein oberhalb des tiefsten Punctes, bis zu welchem wir die Gase im Ofenschacht untersucht haben, bereits vor sich gegangen, so hätte das vor der Form gebildete Gasgemenge, dessen Gehalt an Stickstoff und Sauerstoff dem Verhältniss dieser Gase in der atmosphärischen Luft entsprechen muss, auf seinem Wege bis zu dem von uns erreichten Puncte nicht reicher an Sauerstoff werden können. Man würde daher hier, wenn man den Sauerstoff in Abrechnung bringt, welcher dem aus dem Wasser *unter dem* Einfluss der Kohle abgeschiedenen, in den Gasen ent-

haltenen Wasserstoff entspricht, auf dasselbe Verhältniss von Sauerstoff und Stickstoff haben stossen müssen, welches die atmosphärische Luft darbietet. Wie wenig diese Voraussetzung wirklich stattfindet, ergiebt sich aus der nachstehenden Zusammenstellung, welche das Verhältniss des verschiedenen Sauerstoff- und Stickstoffgehalts der einzelnen, in den verschiedenen Tiefen aufgesammelten Gasgemenge enthält.

Stickstoff	79,2	79,2	79,2	79,2	79,2	79,2	79,2	79,2	79,2
Sauerstoff	24,9	23,6	24,6	19,5	25,7	23,7	28,2	27,7	22,8.

Man sieht zunächst aus dieser Zahlenreihe, dass, ganz im Gegensatze zu dem bei den deutschen Hohöfen beobachteten Verhalten, das Verhältniss des Sauerstoffs in den Gasen nach der Gicht hin im Abnehmen begriffen ist. Dieser Umstand erscheint auf den ersten Blick schwer zu erklären, da keine chemischen Processe im Ofenschacht denkbar sind, welche den einmal in den Gasen enthaltenen Sauerstoff vermindern könnten. Allein diese Anomalie ist bei näherer Betrachtung leicht erklärlich. Die Sauerstoffverminderung beginnt vornehmlich an dem Puncte, wo die aus den Steinkohlen durch Destillation erzeugten Gase zur Entwickelung kommen. Nun liegt es in der Natur der Verhältnisse, dass diese Gase nicht sogleich in dem Momente, wo sie frei werden, eine gleichförmige Mengung mit der von den unteren Theilen des Ofens aufsteigenden Gassäule erleiden. Das an diesen Puncten aufgefangene Gas ist daher reicher an den gasförmigen Destillationsproducten der Kohle, als es der durchschnittlichen Zusammensetzung nach sein sollte. Namentlich steigt der Wasserstoff darin bis über 12 Procent. Rührte dieser Wasserstoff, wie es bei der Berechnung der obigen Zahlenreihe angenommen ist, allein von dem auf Kosten der Kohle zersetzten Wasser her, so würde dadurch der Sauerstoffgehalt des Gases stets wachsen müssen, in welchem Verhältniss auch die Mengung der an verschiedenen Puncten des Ofens erzeugten Gase vor sich gehen mag. Ist dagegen der grösste Theil dieses Wasserstoffs, wie man nothwendig annehmen muss, aus der durch eine höhere Temperatur bedingten Zersetzung des ölbildenden Gases und Steinkohlenöls hervorgegangen, so muss die Berechnung nothwendig auf einen kleineren Sauerstoffgehalt führen, als der Wahrheit entspricht. Diese Thatsache berechtigt uns zugleich zu dem *Schlusse:*

dass die mittlere Zusammensetzung der Ofengase an dem Puncte des Ofens, wo die durch Destillation bedingte Gasentwickelung ihr Maximum erreicht, *nicht* ermittelt werden kann.

Die Quelle dieser Unsicherheit fällt in den tieferen Puncten des Ofenschachts, wo das ölbildende Gas und die höheren Kohlenwasserstoffe gänzlich fehlen, hinweg. Das in einer Tiefe von 23 und 24 Fuss sich zu 79,2 : 27 im Mittel ergebende Verhältniss beweist daher, dass in den unter 24 Fuss hinabreichenden Tiefen des Ofens eine Kohlensäureentwickelung aus dem Kalkstein, oder eine Reduction des Eisenerzes, oder endlich Beides zugleich stattfindet. Dass in der That das Letztere der Fall ist, und dass der Process der Kohlensäureentwickelung, so wie der Reduction des Eisenerzes, *ausschliesslich* nur in der Rast erfolgt, ergiebt sich aus der mittleren Zusammensetzung der Gase, wie wir solche aus den im Ofen verwendeten Materialien abgeleitet haben. Diese Zusammensetzung schwankte zwischen folgenden Zahlen:

Stickstoff	60,907	57,878
Kohlensäure	8,370	9,823
Kohlenoxyd	26,846	24,042
Grubengas	2,536	2,743
Wasserstoff	1,126	4,972
ölbildendes Gas	0,112	0,392
Schwefelwasserstoff	0,045	0,035
Ammoniak	0,058	0,115
	100,000	100,000.

Diese Gasgemenge enthalten:

1) die Destillationsproducte der Kohle;
2) die Verbrennungsproducte derselben;
3) die aus dem Erz durch Reduction, und aus dem Kalkstein durch das Glühen hervorgegangene Kohlensäure.

Das Verhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff ergiebt sich, diesen Analysen zufolge, nach Abzug des dem Wasserstoff entsprechenden Sauerstoffs, zu 79,2 : 27,33 und 79,2 : 26,67 oder im Mittel 79,2 : 27. Die in den Gasen vorhandenen Verbrennungsproducte der Kohle würden für sich das der atmosphärischen Luft entsprechende Verhältniss 79,2 : 20,8 haben geben müssen. Da nun der Sauerstoffgehalt der Destillationsproducte der Steinkohlen *als* verschwindend klein ganz ausser Acht gelassen werden *kann*, *so* wird die Vermehrung dieses Sauerstoffverhältnisses von

20,8 auf 27 nur dadurch bewirkt sein können, dass der gesammte Kohlensäuregehalt des Kalksteins und der gesammte in Kohlensäure übergeführte Sauerstoff des Erzes sich den Verbrennungsproducten der Kohle hinzugesellen. Das in einer Tiefe von 23 und 24 Fuss geschöpfte Gas enthält aber auf 79,2 Stickstoff 27,6 und 26,5 Sauerstoff, dasselbe muss daher in dieser Tiefe schon allen Sauerstoff des Erzes sammt der Kohlensäure des Kalksteins aufgenommen haben.

Diese Thatsache rechtfertigt den Schluss:

dass bei den englischen, mit Steinkohlen und heisser Luft betriebenen Eisenhohöfen die Reduction des Erzes und die Abscheidung der Kohlensäure aus dem Kalkstein erst unterhalb des Ofenschachtes in der Rast vor sich geht.

Die Grenze, wo die Schlackenbildung und Schmelzung des Eisens beginnt, lässt sich nicht durch eine unmittelbare Beobachtung feststellen. Da aber die von der Rast getragenen bedeutenden Eisensteinmassen nicht wohl anders als in flüssiger Form in das Gestell eindringen können, so wird man sich sicher nicht weit von der Wahrheit entfernen, wenn man annimmt,

dass der Schmelzraum der mit Steinkohlen betriebenen englischen Hohöfen an der Mündung des Gestells liegt.

Um eine deutliche Vorstellung von den Functionen zu haben, welche die einzelnen Ofentheile bei dem Reductionsprocess des Eisens übernehmen, haben wir Fig. 6 die Räume, in welchen die einzelnen Processe in gesonderter Ordnung erfolgen, durch verschiedene Farben in einem Ofenprofil dargestellt, das genau den Dimensionen des Ofens entspricht, bei welchem wir unsere Versuche angestellt haben. *AB* umfasst den Destillationsraum, *BC* und *CD* begreift den Raum, wo die Reduction und Kohlensäureentwickelung erfolgt und die Ofenmaterialien den zum Schmelzen nöthigen Temperaturgrad annehmen, *DE* entspricht dem Raume, wo die Schmelzung und Schlackenbildung vor sich geht.

Es ist nicht ohne Interesse, den Vorgang, wie er sich bei dem Process der englischen Eisenhohöfen, den vorstehenden Untersuchungen zufolge, ergeben hat, mit den Resultaten zu vergleichen, welche sich bei den besonders in Deutschland, Schweden und Norwegen üblichen, mit Holzkohlen betriebenen Hohöfen *herausgestellt haben.*

Wir wählen dazu die Gase des Ofens von Veckerhagen in Kurhessen, so wie des Bärumer Hohofens in Norwegen.

Gase aus dem Ofen von Veckerhagen*).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Tiefe unt. d. Ofenmündg.	2,8**)	4,2	5,7	7,2	8,5	11,3	14,2
Stickstoff	62,34	62,25	66,29	62,47	63,89	61,45	64,58
Kohlensäure	8,77	11,12	3,32	3,44	3,60	7,57	5,97
Kohlenoxyd	24,20	22,24	25,77	30,08	29,27	26,99	26,51
Grubengas	3,36	3,10	4,04	2,24	1,07	3,84	1,88
Wasserstoff	1,33	1,27	0,58	1,77	2,17	0,15	1,06
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das aus diesen Zahlen berechnete Verhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff ist:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
	2,8	4,2	5,7	7,2	8,5	11,3	14,2
Stickstoff	79	79	79	79	79	79	79
Sauerstoff	25,6	27,4	18,9	22,2	21,2	26,9	22,8.

Man sieht aus dieser Zahlenreihe, dass die Menge des Sauerstoffs und Stickstoffs, mit Ausnahme des sechsten Versuchs, dem Verhältniss von 79 : 21 in den unteren Tiefen des Ofens so nahe kommt, als sich bei den unvermeidlichen Unregelmässigkeiten im Gange eines Ofens von so niedrigen Dimensionen nur immer erwarten lässt. Die Ursache der in einer Tiefe von 11 Fuss plötzlich auftretenden Sauerstoffvermehrung muss allein einer localen Störung zugeschrieben werden, welche darauf beruht, dass durch eine ungleiche Vertheilung des in den Ofenmaterialien aufsteigenden glühenden Luftstroms einzelne Partien des Erzes in unverändertem Zustande bis zu einer bedeutenden Tiefe in dem Ofenschacht niedergehen können. Diese Störungen, welche den Hüttenleuten unter dem Namen des Rohganges wohl bekannt sind, treten besonders häufig bei so niedrigen Hohöfen auf, wie derjenige war, bei welchem jene Resultate erhalten wurden. Betrachten wir daher die im sechsten Versuch gefundene Zusammensetzung als auf partiellen Störungen beruhend, so berechtigt uns das in den übrigen Gasen beobachtete Verhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff zu dem Schlusse, dass der Punct, wo die Reduction der Erze und die Kohlensäureentwickelung aus dem Kalkstein vollendet ist, bei dem Ofen zu Veckerhagen nur un-

*) Bei diesen Zahlen sind einige Rechnungsfehler berichtigt, welche sich in der diese Gase betreffenden Abhandlung eingeschlichen haben.

**) *Engl.* Fusse.

ungefähr 5 Fuss unter der Ofengicht liegt. Wir haben (Fig. 7), um die grosse Verschiedenheit zwischen diesen in England und Deutschland erhaltenen Resultaten anschaulich zu machen, den Ofen von Veckerhagen in verjüngten Dimensionen nach demselben Maassstabe dargestellt, welcher der Zeichnung des Alfreton-Hohofens zum Grunde gelegt ist, und dabei die einzelnen Ofenräume durch dieselben Buchstaben und Farben wie dort angedeutet.

Ganz ähnliche Resultate ergeben sich aus der sehr gründlichen Untersuchung, welche Scheerer und Langberg an dem Bärumer Ofen in Norwegen angestellt haben, obgleich dieser Ofen bedeutend höher ist als der zu Veckerhagen.

Aus den nachstehenden, von diesen Chemikern erhaltenen Zahlen ist es ersichtlich, dass eine Verlängerung des Schachts von besonderm Einflusse auf die Regelmässigkeit des Ofenganges ist, und dass die Reduction der Erze und die Kohlensäureentwickelung aus dem Kalkstein in einer bedeutendern Tiefe des Ofens, aber fast genau in demselben Abstande von der Form, also von dem Puncte aus erfolgt, wo die Wärmequelle im Ofen liegt.

Tiefe unt. d. Gicht	5,5*)	8,2	10,8	13,5	16,1	19,3
Stickstoff	64,43	62,65	63,20	64,28	66,12	64,97
Kohlensäure	22,20	18,21	12,45	4,27	8,50	5,69
Kohlenoxyd	8,04	15,33	18,57	29,17	20,28	26,38
Grubengas	3,87	1,28	1,37	1,23	1,18	0,00
Wasserstoff	1,46	2,53	4,51	1,05	3,92	2,96
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Tiefe unt. d. Gicht	5,5	8,2	10,8	13,5	16,1	19,3
Stickstoff	79	79	79	79	79	79
Sauerstoff	31,3	31,0	24,3	22,3	19,9	21,2.

Die Dimensionen des Bärumer Ofens, so weit sie sich aus den von Scheerer und Langberg darüber gegebenen Mittheilungen ableiten liessen, sind aus Fig. 7 ersichtlich. Wir haben auch hier, um die Uebersicht der Verhältnisse dieser drei Oefen zu erleichtern, dieselben Maasse zum Grunde gelegt und die gleichen Functionen entsprechenden Ofenräume durch dieselben Farben und Buchstaben bezeichnet.

Die grossen Verschiedenheiten, welche sich diesen Betrachtungen zufolge bei dem englischen und deutschen Hohofenprocess her-

*) Engl. Fuss.

ausstellen, können nichts weniger als befremdend erscheinen, wenn man die höchst verschiedenen Bedingungen in's Auge fasst, unter welchen die Erzeugung des Eisens in diesen Oefen erfolgt.

Der hauptsächlichste Grund, warum der Reductionsraum des englischen Hohofens erst in einer so bedeutenden Tiefe beginnt, ist in dem Umstande zu suchen, dass fast der ganze Schacht durch einen Vercoakungsprocess der Steinkohlen in Anspruch genommen wird, der sich um so tiefer in den Ofen hinab erstrecken muss, je weniger die Steinkohlen in einem erheblichen Zustande der Zerkleinerung auf den Ofen gebracht werden. Bei den oft mehr als einen halben Cubikfuss grossen, den Ofen durchwandernden Kohlen- und Erzstücken kann die von Aussen mitgetheilte Wärme natürlich nur langsam die ganze Masse durchdringen. Der aufsteigende glühende Luftstrom muss daher während eines viel längern Zeitraums seine Wärme an die Ofenmaterialien abgeben, um die nicht weniger als mindestens 30 p. C. des gesammten Brennmaterials betragenden Destillationsproducte zu gasificiren. Dass die bei einem so belangreichen Gasificationsprocess latent werdende Wärme die Temperatur des ganzen oberen Ofenschachtes so weit erniedrigen muss, dass in diesem Theile des Ofens weder der Kalkstein seine Kohlensäure verlieren, noch eine Reduction des Erzes erfolgen kann, leuchtet von selbst ein.

Ein anderer, nicht minder erheblicher Grund der tieferen Lage dieses Reductionsraumes bei den englischen Oefen liegt in der Anwendung einer bedeutenderen Pressung der Gebläseluft, welche die bei den deutschen Hohöfen übliche um das Sechs- bis Siebenfache übertrifft. Der dadurch bedingte, weit raschere Niedergang der Ofenmaterialien bewirkt, dass dieselben für eine gleiche Erhitzungszeit eine weit grössere Strecke des Ofens durchwandern. Alle diese Umstände kommen bei dem in Deutschland und Schweden üblichen Eisenhüttenprocess weit weniger in Betracht.

Der Ofen empfängt hier mit den Holzkohlen ein bereits verkohltes Brennmaterial, welches, gleichwie das Erz und der Kalkstein, in einem solchen Zustande der sorgfältigsten Mengung und Zerkleinerung sich befindet, dass es dem glühenden Luftstrom eine gewiss mehr als hundertmal grössere Erhitzungsoberfläche darbietet. Dabei erfolgt die Verbrennung der Kohlen der

geringen Pressung des Windes zufolge so langsam, dass die Gichten nicht selten eine zwei- bis dreimal längere Zeit erfordern, um dieselbe Strecke im Ofen zurückzulegen.

(Schluss folgt.)

XXXV.

Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala.

Von

J. Fritzsche.

(Fortsetzung von Bd. XLI, S. 56.)

B. Harmin*).

Während das Harmalin bis jetzt nur allein als Product des Vegetationsprocesses bekannt ist, tritt das Harmin ausserdem auch als Umsetzungsproduct des Harmalins auf.

Ein Weg zur künstlichen Darstellung desselben, welchen ich bereits beim sauren chromsauren Harmalin kurz angeführt habe, besteht in der Erhitzung dieses Salzes bis über 120° C., wobei unter einer plötzlich durch die ganze Masse desselben vor sich gehenden Zersetzung Harmin sich bildet. Durch die in Folge der Zersetzung sich entbindende Wärme nimmt dabei ein Theil des sich gebildeten Harmins gasförmigen Zustand an, schlägt sich jedoch fast augenblicklich als weisse Nebel nieder und setzt sich an die Wände des Gefässes an, welche es nach vollkommener Abkühlung als eisblumenartige Krystallisationen überzieht. Man muss sich deshalb zur Vermeidung alles Verlustes eines geräumigen Gefässes, am besten eines Kolbens, bedienen, zugleich aber auch den Zutritt der Luft zu der heissen Masse deshalb möglichst zu vermeiden suchen, weil sonst leicht ein Erglühen des porösen, dunkelfarbigen, der Menge nach das Hauptproduct der Zersetzung bildenden chromhaltigen Körpers eintritt. Von diesem

*) Harmin ist synonym mit Leukoharmin (Berzelius's Jahresber. Jahrg. XXV, S. 531), wie ich dieses Alkaloïd früher in brieflichen Mittheilungen an *Herrn v. Berzelius* genannt habe.

letzteren nun trennt man das Harmin entweder durch Auskochen mit Alkohol oder durch Digestion mit lauwarmem, etwas Salzsäure haltendem Wasser, worin jener Körper fast unlöslich ist; die wässerige Lösung fällt man direct mit Kali oder Ammoniak, von der weingeistigen aber destillirt man zuerst den Alkohol ab, löst den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt und fällt ebenfalls.

So interessant aber auch die Bildung des Harmins auf diesem Wege ist, so erhält man doch dabei eine zu geringe Ausbeute, um sie als ein vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung empfehlen zu können. Ich erhielt nämlich bei einem quantitativen Versuche nur gegen 25 p. C. Harmin vom Gewichte des angewendeten chromsauren Salzes und gegen 65 p. C. dunkelfarbige Substanz, so dass also noch andere Zersetzungsproducte (darunter aber keine gasförmigen) aufgetreten sein mussten, deren Natur, so wie auch die Zusammensetzung des dunkelfarbigen Körpers erst näher ermittelt werden müssen, ehe man sich ein wahrscheinliches Bild des Vorganges bei der Zersetzung entwerfen kann.

Eine andere, eine viel grössere Ausbeute gebende Methode der Darstellung des Harmins aus dem Harmalin ist folgende: Man übergiesst salpetersaures Harmalin in einem Kolben mit einem Gemische aus gleichen Theilen Salzsäure und Alkohol (oder bringt überhaupt Harmalin mit einem solchen Gemische und *einer kleinen Menge* Salpetersäure zusammen) und erhitzt nun so lange, bis ein durch Aetherbildung bedingtes Sieden der Flüssigkeit das Eintreten der Einwirkung der Säuren auf den Alkohol anzeigt. Mit dieser beginnt gleichzeitig die Umwandlung des Harmalins in Harmin und ist so bald vollendet, dass man den Kolben sogleich vom Feuer nehmen und in kaltes Wasser zum Abkühlen stellen kann, wobei sich salzsaures Harmin in reichlicher Menge als sehr feine Krystallnadeln abscheidet. Dieses trennt man von der braungelben, noch anderweitige Zersetzungsproducte enthaltenden Flüssigkeit durch Filtriren und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, worin es nur sehr wenig löslich ist, löst es dann durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser auf das Filter, wobei auf diesem noch etwas färbende, harzartige Substanz zurückbleibt, und fällt die erhaltene Lösung durch Kali oder Ammoniak.

Um nun das, entweder aus den Harmalasamen auf die in *dieser* Abhandlung bereits früher umständlich angegebene Weise

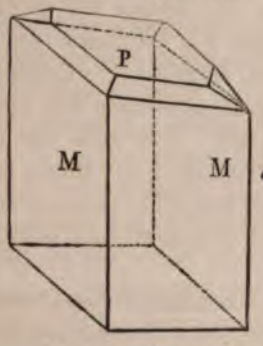
ausgezogene, oder nach einer der so eben beschriebenen Methoden aus dem Harmalin dargestellte Harmin in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, kann man auf verschiedene Weise verfahren, wobei im Allgemeinen zu bemerken ist, dass die Reinigung viel leichter als beim Harmalin gelingt, weil beim Harmin nur die anhängende färbende Substanz zu entfernen und nichts von einer schädlichen Einwirkung, weder des Sauerstoffs der Luft noch der zu seiner Reinigung und Abscheidung nöthigen Agentien, zu befürchten ist.

Wenn man nicht sicher ist, ob das rohe Harmin frei von Harmalin ist, so übergiesst man es am besten mit Alkohol, dem man nach und nach unter Erwärmen eine zur Auflösung eben hinreichende Menge von Salzsäure oder Essigsäure zusetzt, digerirt die Auflösung bei einer dem Kochpuncte nahen Temperatur mit Thierkohle, filtrirt und versetzt die kochend heisse Lösung mit einer zur Abscheidung des Alkaloïdes wenigstens hinreichenden Menge Aetzammoniaks. Lässt man dann die Flüssigkeit schnell unter Umrühren erkalten, so scheidet sich das Harmin rasch und ziemlich vollständig aus, während das Harmalin, selbst wenn es in nicht unbedeutender Menge vorhanden ist, längere Zeit gelöst bleibt; man erhält daher das Harmin frei von Harmalin, wenn man unmittelbar nach dem Erkalten die Mutterlauge möglichst schnell von den Krystallen trennt, und wenn man diese nun entweder nochmals auf obige Weise behandelt, oder auch nur in kochendem Alkohol löst und nach dem Behandeln mit Kohle filtrirt, in beiden Fällen aber die Flüssigkeit möglichst langsam erkalten lässt, so erhält man vollkommen farbloses Harmin in Krystallen von mehreren Linien Länge.

Hat man dagegen ein von Harmalin vollkommen freies rohes Harmin, so kann man dasselbe zuerst ohne Anwendung von Alkohol von dem anhängenden färbenden Stoffe befreien, indem man es durch Hülfe von Schwefelsäure in Wasser löst und diese Lösung entweder unmittelbar mit Thierkohle kocht, oder erst nachdem man durch Salzsäure, Chlornatrium, Salpetersäure oder salpetersaures Natron das Harmin als salzsaures oder salpetersaures Salz ausgefällt und nach dem Abfiltriren der Mutterlauge wieder in Wasser gelöst hat, worauf man filtrirt und die noch heisse Flüssigkeit durch verdünntes Ammoniak fällt, welches man *unter Umrühren ganz allmählig* zusetzt. Man erhält so ein farb-

loses Harmin in sehr feinen, aber mit blossem Auge deutlich erkennbaren, nadelförmigen, zuweilen auch federartig verzweigten Krystallen, aus welchen man auch ohne Anwendung von Alkohol viel grössere Krystalle auf die Weise darstellen kann, dass man sie durch Hülfe von so wenig als möglich Essigsäure in kaltem Wasser löst und diese Lösung erhitzt; dabei scheidet sich aus ihr Harmin krystallinisch ab, und zwar um so schöner, je allmähliger das Erhitzen geschieht; auch löst sich das Ausgeschiedene bei und nach dem Erkalten nur höchst allmählig wieder auf, so dass man vollkommen Zeit hat, dasselbe auf einem Filter zu sammeln und auszuwaschen.

So gereinigt, bildet das Harmin farblose, sehr spröde, stark glänzende und das Licht sehr stark brechende Krystalle, deren Grundform ein vierseitiges, rhombisches Prisma mit auf die scharfe Seitenkante schief aufgesetzter Endfläche ist. Ich erhielt sie aus Alkohol bis zur Länge eines halben Zolles und darüber, selbst dann aber hatten sie eine nur geringe seitliche Ausdehnung, in Folge deren auch die secundären Endflächen so klein waren, dass sie nicht gemessen werden konnten; ausserdem noch waren alle grösseren Krystalle innerlich hohl. Deshalb gelangen auch Hrn. v. Nordenskiöld, welcher auf meine Bitte sich der genaueren Bestimmung der Krystallform zu unterziehen und ihre Resultate, so wie die nebenstehende Figur mir mitzutheilen die Güte gehabt hat, nur folgende zwei Messungen:



$M : M = 124° 18'$

P zur Kante $d = 120°$ ungefähr.

Von den Eigenschaften des Harmins habe ich noch Folgendes anzuführen:

In Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser verhält es sich dem Harmalin fast vollkommen gleich; einmal ausgeschieden, ist es, wenn nicht ganz unlöslich, so doch wenigstens äusserst schwer löslich; beim Ausfällen aus seinen Lösungen aber bleibt ebenfalls ein Theil desselben aufgelöst, so dass man bei der Untersuchung seiner Salze stets einen Verlust erhält.

Das Harmin fand ich selbst beim Kauen und bei längerer Berührung mit dem Speichel vollkommen geschmacklos, was man

wohl nur seiner geringen Löslichkeit zuschreiben kann, indem die Harminsalze, gleich denen des Harmalins, einen mässig starken, rein bittern Geschmack besitzen.

Beim Vermischen von Harminsalzlösungen mit Alkalien findet die Ausscheidung des Alkaloïdes ganz so, wie ich es beim Harmalin beschrieben habe, zuerst in flüssigem Zustande, als kleine ölartige Tröpfchen, statt, aus welchen sich in kalten Lösungen nur allmählig Krystalle bilden, während dieser Uebergang in warmen Lösungen sehr schnell erfolgt.

In kaltem Alkohol ist das Harmin noch weniger löslich als das Harmalin und scheidet sich daher auch aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten viel schneller und vollständiger aus, als diess beim Harmalin geschieht. Alkoholische Lösungen von Harmin sah ich selbst bei längerem Stehen an der Luft keine Veränderung erleiden.

In Aether ist das Harmin etwas löslich und eine kalte alkoholische Lösung desselben wird von Aether nicht gefällt.

In kochendem rectificirtem Steinöl löst sich Harmin nur unbedeutend auf, in kochendem Citronenöl dagegen in bedeutenderer Menge und aus beiden scheidet es sich nach dem Erkalten wieder unverändert krystallinisch aus; rectificirtes Terpentinöl löst es eben so reichlich auf als Citronenöl, scheint jedoch nichts wieder abzusetzen. Keines dieser Oele wird aber weder beim Kochen mit dem Harmin noch beim nachherigen Stehen damit scheinbar verändert. Provenceröl verhält sich wie Citronenöl.

Aus Ammoniaksalzlösungen treibt das Harmin zwar beim Kochen, eben so wie das Harmalin, Ammoniak aus, allein weniger leicht als dieses, und es verhält sich überhaupt das Harmin dem Harmalin gegenüber als eine schwächere Base.

Die Salze des Harmins sind in ihrem reinsten Zustande vollkommen farblos, oft aber erhält man sie schwach gelblich gefärbt; ihre Auflösungen besitzen in concentrirtem Zustande eine gelbliche Farbe, verdünnt aber zeichnen sie sich durch einen bläulichen Schein aus, welchen besonders die verdünnten alkoholischen bei auffallendem Lichte deutlich zeigen.

Bei der Analyse des Harmins erhielt ich folgende Resultate:

A. Verbrennungen im Platinnachen im Hess'schen Apparate mit Kupferoxyd, wobei zur Vermeidung der Bildung von salpetriger *Säure anfangs ein* Strom von atmosphärischer Luft und

erst später zum Verbrennen der Kohle Sauerstoffgas angewendet wurde.

I. 0,203 Grm. gaben 0,553 Kohlensäure und 0,101 Wasser;
II. 0,589 „ „ 1,594 „ „ 0,282 „
III. 0,631 „ „ 1,709 „

B. Verbrennungen durch Mengen mit chromsaurem Bleioxyd nach der gewöhnlichen Methode.

IV. 0,520 Grm. gaben 1,421 Kohlensäure und 0,270 Wasser;
V. 0,520 „ „ 1,413 „ „ 0,262 „

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,702 Grm. Harmin 1,455 Grm. Platinsalmiak, welche 0,0914 Grm. Stickstoff entsprechen.

Diese Zahlen geben für 100 Harmin:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	74,38	73,89	73,95	74,61	74,19
Wasserstoff	5,53	5,32	„	5,77	5,00
Stickstoff	13,02.				

Vergleicht man nun die Mittelzahlen aus diesen Analysen mit den nach der Formel $C_{27} H_{24} N_4 O_2$ berechneten, so scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, dass diese Formel, welche mit den Analysen des salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes im Einklange steht, die richtige ist.

			In 100 Theilen.	
			Berechnet.	Gefunden.
C_{27}	=	2028,24	74,346	74,16
H_{24}	=	149,76	5,489	5,55
N_4	=	350,12	12,834	13,02
O_2	=	200,00	7,331	„
		2728,12	100,000.	

Die empirische Formel für das Harmin ist also:

$$C_{27} H_{24} N_4 O_2$$

und die rationelle, wenn man es als ein gepaartes Ammoniak betrachtet:

$$C_{27} H_{18} N_2 O_2 + \ddot{N} H_3.$$

Es unterscheidet sich vom Harmalin in der Zusammensetzung nur dadurch, dass es zwei Aequivalente Wasserstoff weniger enthält als dieses.

Für das Symbol des Harmins schlage ich $\dot{H}m$ vor.

Salze des Harmins.

Chlorwasserstoffsaures Harmin. Man erhält dieses Salz am leichtesten und fast ohne allen Verlust durch Fällen einer Auf-

lösung von Harmin in Wasser und wenig Salzsäure durch einen grossen Ueberschuss von Salzsäure, worin es, eben so wie das chlorwasserstoffsaure Harmalin, fast unlöslich ist; es scheidet sich dann nach kurzer Zeit fast vollständig in sehr feinen, nadelförmigen Krystallen aus, welche man auf einem Filter sammelt, mit verdünnter Salzsäure etwas auswäscht und mit der Vorsicht trocknet, dass das Präparat nicht durch Anziehen ammoniakalischer Dämpfe verunreinigt wird. Wendet man beim Trocknen keine Wärme an, so enthält das Präparat 4 Atome oder 12,38 p. C. Krystallwasser und besitzt in diesem wasserhaltigen Zustande eine gelbliche Farbe, beim Trocknen bei + 100° jedoch verliert es dieses Krystallwasser und wird dann vollkommen farblos. Wasserfrei und farblos kann man es sogleich erhalten, wenn man es aus starkem Alkohol krystallisiren lässt, wobei es sich auch in grösseren, deutlich mit blossem Auge erkennbaren Nadeln abscheidet. Lässt man aber ein solches, von Alkohol durchdrungenes Präparat an der Luft trocknen, so verbindet sich das beim langsamen Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Wasser mit demselben und bekleidet es wenigstens äusserlich mit einer Rinde gelblichen, wasserhaltigen Salzes, weshalb man, um es ganz farblos zu erhalten, die alkoholische Mutterlauge sogleich durch Pressen davon trennen und es dann möglichst schnell trocknen muss. Aus schwachem Alkohol krystallisirt es in wasserhaltigem Zustande und gelblich gefärbt. Den Uebergang des wasserhaltigen in das wasserfreie Salz kann man sehr gut verfolgen, wenn man das wasserhaltige Salz mit einer kleinen Menge starken Alkohols übergiesst und nun vorsichtig erhitzt; dabei tritt bald ein Punct ein, wobei das gelbliche Salz, noch ehe es sich bedeutend auflöst, farblos wird und bei Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln auch beim Trocknen farblos bleibt.

In Wasser und Alkohol löst sich das chlorwasserstoffsaure Harmin schon bei der gewöhnlichen Temperatur nicht unbedeutend auf, viel beträchtlicher aber in der Wärme, so dass man es durch Umkrystallisiren reinigen kann, wobei es sich aus der wässerigen Lösung nur langsam als wasserhaltiges Salz, aus der alkoholischen Lösung aber schneller und je nach der Stärke des Alkohols entweder wasserfrei oder wasserhaltig ausscheidet.

Bei der Bestimmung des Chlorwasserstoffsäuregehaltes dieses *Salzes, wozu die bei + 110°* getrocknete Verbindung nach der

Auflösung in Wasser zuerst durch Ammoniak gefällt und die davon abfiltrirte Lauge mit Salpetersäure angesäuert und durch salpetersaures Silber gefällt wurde, erhielt ich folgende Resultate:

			Harmin.	Chlorsilber.
I.	0,494 Grm.	gaben	0,414	0,278
II.	0,300 „	„	0,251	0,168
III.	0,302 „	„	0,255	0,168
IV.	0,613 „	„	0,520	0,358.

Diese Zahlen betragen in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Harmin	83,80	83,66	84,44	84,83
Chlorwasserstoff	14,30	14,23	14,14	14,43
Verlust	1,90	2,11	1,42	0,74
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Der Verlust und die geringe Uebereinstimmung in den Mengen des Harmins rührt hier, ganz eben so wie beim Harmalin, davon her, dass das Alkaloïd nicht vollständig durch Ammoniak gefällt wird. Die Mittelzahl aus den Mengen des Chlorwasserstoffs aber setzt es ausser Zweifel, dass die Ergebnisse dieser Analysen die von mir für das Harmin aufgestellte Formel bestätigen.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
Harmin	2728,12	85,685	
Chlorwasserstoff	455,76	14,315	14,275
	3183,88	100,000.	

Zur Controle dieser Zahlen untersuchte ich noch, wieviel eine gegebene Menge Harmin chlorwasserstoffsaures Salz liefert, und erhielt dabei ein mit ihnen übereinstimmendes Resultat. 1,850 Grm. Harmin wurden durch Hülfe von wenig Salzsäure in Wasser gelöst, die Lösung durch einen Ueberschuss von Salzsäure gefällt und das ausgeschiedene Salz auf einem gewogenen Filter gesammelt und getrocknet *). Es wurden 2,145 Grm. ausgeschiedenes, und durch Eindampfen der Mutterlauge noch

*) Diese Methode kann mit einer Fehlerquelle behaftet sein, welche darin besteht, dass mit Salzsäure durchdrungen gewesenes Papier schon beim Trocknen bei + 100° schwarz wird, und zwar selbst dann, wenn es zuerst nur bei der gewöhnlichen Temperatur unter einer Glocke mit Aetzkalk ausgetrocknet worden ist. Ein auf diese Weise behandeltes Filter von der Grösse des zu obigem Behufe angewendeten hatte jedoch *beim* Schwarzwerden nur 0,006 Grm. verloren und es kann daher diese *Fehlerquelle* wenigstens keinen Einfluss auf die Formel haben.

0,012 Grm. aufgelöst gebliebenes salzsaures Harmin erhalten, wonach also die obige Menge 0,307 Grm. Chlorwasserstoff aufgenommen hatte und das Salz 14,23 p. C. davon enthält.

Das chlorwasserstoffsaure Harmin entspricht also der rationellen Formel: $C_{27} H_{18} N_2 O_2 + NH_4 Cl$, nach welcher es in 100 Theilen enthält:

Kohlenstoff	63,703
Wasserstoff	5,096
Stickstoff	10,997
Sauerstoff	6,281
Chlor	13,923
	100,000.

Bei der Bestimmung des Krystallwassers des wasserhaltigen Salzes blieben von 1,898 Grm. aus wässriger Lösung erhaltenen und an der Luft ohne Hülfe von Wärme getrockneten Salzes nach dem Trocknen bei + 110° 1,662 Grm. oder 87,57 p. C. wasserfreies Salz als Rückstand, und es waren 0,236 Grm. oder 12,43 p. C. Wasser weggegangen. Diess beträgt, wie die Berechnung zeigt, 4 Atome Krystallwasser.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 At. chlorwasserstoffsaures Harmin	3183,88	87,62	87,57
4 At. Wasser	449,92	12,38	12,43
	3633,80	100,00	100,00.

Mit Platinchlorid bildet das chlorwasserstoffsaure Harmin ein Doppelsalz, dessen Darstellung in krystallinischer Form mir jedoch ohne Anwendung von Wärme nicht gelungen ist. Beim Zusammenbringen kalter, verdünnter und mit Salzsäure angesäuerter Lösungen von Platinchlorid und chlorwasserstoffsaurem Harmin erhielt ich einen nichtkrystallinischen flockigen Niederschlag, welcher sich auch nach vierundzwanzigstündigem Stehen nicht in erkennbare Krystalle verwandelt hatte, sondern nur beim Umrühren das schillernde Ansehen des aufgeschlemmten Thones besass. Als jedoch nun die diesen Niederschlag enthaltende Flüssigkeit im Wasserbade bis gegen 50° erwärmt wurde, bildeten sich aus den Flocken sehr bald feine nadelförmige Krystalle, als welche sich das Doppelsalz bei Anwendung heisser Flüssigkeiten sogleich ausscheidet. Die Analysen dieses Doppelsalzes, welche ich mit dem bei + 120° getrockneten Präparate durch Mengung mit chromsaurem Bleioxyde anstellte, gaben folgende *Resultate:*

I. 0,520 Grm. des anfangs kalt gefällten Präparates gaben 0,727 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.

II. 1,018 Grm. aus heissen Lösungen gefällten Doppelsalzes gaben 1,402 Grm. Kohlensäure und 0,290 Grm. Wasser.

III. 0,767 Grm. desselben Präparates gaben 1,067 Grm. Kohlensäure und 0,224 Grm. Wasser.

IV. 0,950 Grm. desselben Präparates gaben 1,317 Grm. Kohlensäure und 0,270 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben für 100 Doppelsalz:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	38,17	37,60	37,98	37,85
Wasserstoff	3,14	3,16	3,23	3,15.

Das Mittel aus diesen Zahlen giebt 37,90 p. C. Kohlenstoff und 3,17 p. C. Wasserstoff.

Es gaben ferner beim Verbrennen als Rückstand:

I. 1,077 Grm. des Doppelsalzes 0,250 Grm. oder 23,21 p. C. Platin;

II. 0,367 Grm. einer anderen Menge 0,0855 Grm. oder 23,29 p. C. Platin;

und es wurden also im Mittel 23,25 p. C. erhalten.

Diese Zahlen stimmen hinreichend genau mit den nach der Formel $(C_{27}H_{18}N_2O_2 + NH_4Cl) + PtCl_2$ berechneten überein:

			In 100 Theilen. Berechnet.	Gefunden.
C_{27}	=	2028,24	38,250	37,90
H_{26}	=	162,24	3,060	3,17
N_4	=	350,12	6,603	,,
O_2	=	200,00	3,772	,,
Cl_6	=	1329,84	25,079	,,
Pt	=	1232,08	23,236	23,25
		5302,52	100,000.	

Mit Quecksilberchlorid giebt das chlorwasserstoffsaure Harmin ebenfalls ein schwerlösliches Doppelsalz, welches aus kalten Lösungen als käsiger Niederschlag gefällt wird, aus heissen Lösungen aber in krystallinischer Form erhalten werden kann.

Bromwasserstoffsaures und jodwasserstoffsaures Harmin erhält man durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Harmin mit der Lösung eines alkalischen Bromürs oder Jodürs, wobei sich diese Salze in Krystallen ausscheiden, welche denen des chlorwasserstoffsauren Salzes sehr gleichen.

Cyanwasserstoffsaures Harmin scheint für sich allein nicht *existiren* zu können, wenigstens gelang es mir nicht, beide Kör-

per direct mit einander zu verbinden; allein es bildet, ganz so wie das cyanwasserstoffsaure Harmalin, sehr beständige Doppelsalze mit Eisencyanür und Eisencyanid. Das Cyanürdoppelsalz erhält man durch Fällen eines Harminsalzes mit Kaliumeisencyanür, wobei es sich, wenn man nur mässig erwärmte Lösungen anwendet, als hellgelber, krystallinischer, sehr schwer löslicher Niederschlag ausscheidet, während es aus kochenden Lösungen in orangefarbenen Krystallen von anderer Form niederfällt. Diese Verschiedenheit hat ihren Grund in einem Wassergehalte des hellgelben Salzes, welchen es sowohl beim Trocknen in erhöhter Temperatur, als auch beim Kochen mit Wasser oder Weingeist unter Farbenveränderung abgiebt, aber auch sehr bald wieder anzieht, wenn es entweder mit Wasser in Berührung bleibt, oder als trocknes Pulver feuchter Luft ausgesetzt wird. Das Cyanid-doppelsalz scheidet sich beim Vermischen einer kalten Harminlösung mit einer Lösung von Kaliumeisencyanid als schmuziggelber, flockiger Niederschlag aus, welchen man durch anhaltendes Kochen mit der Mutterlauge in ein ziegelrothes Krystallpulver umwandeln und als solches trocknen und aufbewahren kann.

Rhodanwasserstoffsaures Harmin scheidet sich beim Zusammenmischen verdünnter Lösungen von salzsaurem Harmin und Rhodankalium als blendendweisser Niederschlag aus, welcher aus höchst feinen, verfilzten Krystallnadeln besteht. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter löslich aber in kochendem Wasser, aus welchem es beim Erkalten sich wieder ausscheidet.

Schwefelwasserstoffsaures Harmin gelang mir nicht darzustellen. Vermischt man, so wie ich es zur Darstellung des schwefelwasserstoffsauren Harmalins angegeben habe, eine Harminlösung mit Ammoniumsulfhydrat, so findet augenblicklich eine milchige Trübung der Flüssigkeit statt, welche allmählig unter Ausscheidung von sehr feinen nadelförmigen Harminkrystallen wieder verschwindet, so dass also ganz dieselben Erscheinungen eintreten, wie beim Fällen der Harminlösungen durch Alkalien.

Schwefelsaures Harmin. 1) Neutrales Salz. Man erhält es, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit überschüssigem Harmin digerirt und die erhaltene Auflösung nach dem Filtriren langsam verdampfen lässt, wobei sich das Salz als feine, massenförmig zusammengruppirte Nadeln ausscheidet. Einmal ausgeschieden, ist es nun *in kaltem Wasser* viel schwerer löslich, als dieses unlösliche

der Concentration der Lösung, aus welcher es sich abgesetzt hat, der Fall sein sollte, und obgleich heisses Wasser eine sehr viel bedeutendere Menge davon auflöst, so krystallisirt dennoch beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung nichts heraus, so dass man aus diesem Verhalten auf eine Veränderung in der Anordnung der Atome schliessen kann. Aus der kochend gesättigten alkoholischen Lösung dagegen scheidet es sich beim Erkalten in deutlichen prismatischen Krystallen aus, und diese habe ich auf ihren Gehalt an Schwefelsäure und Wasser untersucht.

I. 0,854 Grm. des bei + 110° getrockneten Salzes gaben beim Fällen mit essigsaurem Baryt 0,375 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher 0,1289 Grm. oder 15,09 p. C. wasserfreier Schwefelsäure entspricht.

II. 0,695 Grm. gaben 0,307 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1056 Grm. oder 15,19 p. C. wasserfreier Schwefelsäure.

Es verloren ferner 1,689 Grm. lufttrocknen Salzes beim Trocknen bei + 110° 0,111 Grm. oder 6,57 p. C. Krystallwasser.

Diesen Resultaten zufolge ist das getrocknete Salz zusammengesetzt entsprechend der rationellen Formel $(C_{27}\,H_{18}\,N_2\,O_2 + \dot{N}\dot{H}_4)\ddot{S}$ und enthält in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefundene Mittelzahl.
Harmin	81,65	„
Schwefelsäure	14,98	15,14
Constitutionswasser	3,37	„
	100,00.	

Das Krystallwasser, womit man dieses Salz verbunden erhält, beträgt, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, 2 Aequivalente.

	Berechnet.	Gefunden.
Schwefelsaures Harmin	93,69	„
Krystallwasser	6,31	6,57
	100,00.	

2) Saures Salz. Man erhält es, wenn man Harmin in kochendem, mit überschüssiger Schwefelsäure versetztem Alkohol auflöst und die Flüssigkeit der Ruhe überlässt; es scheidet sich dann in Krystallen aus, welche denen des neutralen Salzes sehr ähnlich sind, aber kein Krystallwasser enthalten. Bei der Untersuchung dieses Salzes auf seinen Gehalt an Schwefelsäure erhielt *ich folgende* Resultate:

I. 1,345 Grm. gaben 1,002 schwefelsauren Baryt, welcher 0,344 Grm. oder 25,57 p. C. wasserfreier Schwefelsäure entspricht.

II. 1,355 Grm. gaben 1,010 schwefelsauren Baryt, welcher 0,347 Grm. oder 25,61 p. C. wasserfreier Schwefelsäure entspricht.

Diese Zahlen stimmen ganz nahe mit denen nach der Formel $(C_{21}H_{18}N_2O_2 + \dot{N}\dot{H}_4)\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ überein:

	Berechnet.	Gefundene Mittelzahl.
Harmin	68,99	
Schwefelsäure	25,32	25,59
Wasser	5,69	„
	100,00.	

Salpetersaures Harmin krystallisirt sehr leicht in farblosen, nadelförmigen Krystallen und kann entweder direct, oder durch Fällen einer verdünnten essigsauren Harminlösung durch verdünnte Salpetersäure oder eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak erhalten werden. Es ist ziemlich schwerlöslich in kaltem, reinem Wasser, noch viel schwerlöslicher aber in salpetersäurehaltigem, und übertrifft in diesem Verhalten noch das salpetersaure Harmalin, so dass aus einem Gemenge beider Alkaloïde durch Salpetersäure zuerst das Harmin ausgefällt wird und man sich der Salpetersäure in gewissen Fällen als Trennungsmittel derselben bedienen kann.

Kohlensaures Harmin gelang mir nicht darzustellen. Beim Vermischen einer Auflösung von essigsaurem Harmin mit einer concentrirten Auflösung von Kalibicarbonat schlug sich nur Harmin nieder, und nicht so, wie es beim Harmalin der Fall ist, ein kohlensaures Salz.

Oxalsaures Harmin. 1) Neutrales Salz. Man erhält es, wenn man in eine kochende Auflösung von Harmin in überschüssiger Oxalsäure frisch gefälltes und mit Wasser zu einem Brei angerührtes Harmin so lange einträgt, bis sich ein krystallinischer Niederschlag aussondert, welcher das neutrale oxalsaure Salz ist. Es ist in Wasser sehr schwerlöslich und kann daher von der Mutterlauge leicht durch Auswaschen getrennt werden. Da man jedoch nicht sicher sein kann, ob es nicht etwas freies Harmin mechanisch eingemengt enthält, so habe ich es keiner Untersuchung *unterworfen.*

2) Saures Salz. Es krystallisirt aus der vom neutralen Salze abfiltrirten Lösung oder überhaupt aus einer wässrigen Lösung von Harmin in überschüssiger Oxalsäure bei ruhigem Stehen als feine, büschelförmig vereinigte Nadeln heraus, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und Krystallwasser enthalten. Die Elementaranalyse dieses Salzes gab mir folgende Resultate:

I. 0,500 Grm. bei + 110° getrocknetes Salz gaben 1,098 Grm. Kohlensäure und 0,202 Grm. Wasser.

II. 0,320 Grm. gaben 0,708 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben für 100 saures oxalsaures Harmin:

	I.	II.	Mittelzahl.
Kohlenstoff	59,96	60,41	60,18
Wasserstoff	4,49	4,68	4,58

und die Vergleichung dieser Mittelzahlen mit den nach der Formel berechneten Zahlen ergiebt eine hinreichende Uebereinstimmung zwischen ihnen.

			In 100 Theilen.	
			Berechnet.	Gefunden.
C_{31}	=	2328,72	60,430	60,18
H_{28}	=	174,72	4,534	4,58
N_4	=	350,12	9,086	,,
O_{10}	=	1000,00	25,950	,,
$Hm\dot{H}\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$	=	3853,56	100,000.	

Bei der Bestimmung der Menge des Krystallwassers erhielt ich von 1,676 Grm. des vorher bei + 40° getrockneten Salzes nach dem Erhitzen bis zu + 110° 1,581 Grm. oder 94,33 p. C. rückständiges Salz und als Verlust 0,095 Grm. oder 5,67 p. C. Krystallwasser. Diess beträgt, wie die Berechnung zeigt, ganz nahe 2 Aequivalente.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 At. saur. oxalsaur. Harmin	3853,56	94,484	94,33
2 At. Wasser	224,96	5,516	5,67
	4078,52	100,000	100,00.

Essigsaures Harmin. Das Harmin wird zwar von kalter Essigsäure in grosser Menge aufgelöst, allein seine Verwandtschaft zu dieser Säure ist nur gering und wird schon durch die Wärme aufgehoben. Man kann daher essigsaures Harmin in fester Form nur durch Abdampfen seiner Auflösung bei der gewöhnlichen Temperatur erhalten, und auch dabei sondert sich gewöhnlich

zuerst mehr oder weniger freies Harmin aus, und erst nachdem die Flüssigkeit sirupartig geworden ist, auch krystallinisches essigsaures Salz. Dampft man dagegen die essigsaure Harminlösung im Wasserbade ab, so findet sehr bald eine reichliche Ausscheidung von Harminkrystallen statt, und setzt man die Abdampfung bis zur Trockne fort, so entweicht fast alle Essigsäure mit den Wasserdämpfen, und aus dem Rückstande zieht dann Wasser nur noch eine sehr geringe Menge unzersetzt gebliebenen essigsauren Salzes aus. Wie ich jedoch bereits früher angeführt habe, findet die Trennung des Harmins von der Essigsäure auch beim blossen Erwärmen der essigsauren Lösung statt, wobei die Säure in der Flüssigkeit bleibt, und das Entweichen derselben beim Abdampfen kann daher nur von einem gewissen Puncte an als wesentlich betrachtet werden. In der Praxis kann dieses Verhalten sowohl zur Unterscheidung des Harmins vom Harmalin, als auch zur theilweisen Trennung der beiden Alkaloïde dienen.

Chromsaures Harmin. 1) Neutrales Salz. Die Darstellung des neutralen chromsauren Harmins in krystallisirter Form und in reinem Zustande ist mir nicht gelungen. Beim Vermischen einer concentrirten Auflösung von neutralem chromsaurem Kali mit einer Auflösung von salzsaurem Harmin sondert sich zwar, so wie beim Harmalin, eine gelbe, dickflüssige Masse aus, welche nach einiger Zeit erstarrt und welche der Analogie zufolge das neutrale chromsaure Salz sein sollte; allein ich habe diess nicht bis zur vollkommenen Evidenz erweisen können und bin in Zweifel geblieben, ob das sich Ausscheidende nicht vielmehr ein Gemenge von saurem Salze mit freiem Harmin ist. Aus dem Verhalten verdünnter Lösungen glaube ich jedoch schliessen zu können, dass sich zuerst in der That das neutrale Salz ausscheidet, dass dieses aber nur eine geringe Beständigkeit hat und sich bald in das erwähnte Gemenge umwandelt. Trägt man nämlich in eine verdünntere Lösung von neutralem chromsaurem Kali eine Lösung von salzsaurem Harmin ein, so entsteht eine Trübung und bald darauf zuerst eine Ausscheidung eines gleichförmigen, pulverigen, unter dem Mikroskope als kleine kugelförmige Massen sich darstellenden, hellgelben Körpers, welcher jedoch sowohl beim Stehen mit der Mutterlauge als auch beim unmittelbaren Abfiltriren und Auswaschen bald nicht mehr gleichförmig, sondern mit zweierlei *verschiedenen Krystallisationen*, freiem und saurem und chrom-

saurem Harmin, untermengt erscheint. In der Wärme und in verdünntem Zustande wirkt das neutrale chromsaure Kali auf die neutralen Harminsalze wie ein Alkali ein; denn wenn man zu einer kochenden Lösung von salzsaurem Harmin einige Tropfen einer Auflösung von neutralem chromsaurem Kali hinzusetzt, so erfolgt eine Ausscheidung von reinem, schneeweissem Harmin. Lässt man jedoch das so ausgeschiedene Alkaloïd in der Flüssigkeit erkalten und damit stehen, so nimmt der Niederschlag nach einiger Zeit eine gelbe Farbe an, welche sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt. Der Grund dieses Gelbwerdens ist wahrscheinlich das Absetzen einer kleinen Menge in der Siedehitze aufgelöst gewesenen sauren chromsauren Harmins auf die Harmin-krystalle, denn durch abermaliges Kochen der Flüssigkeit werden die letzteren wieder vollkommen weiss, und auch das Verhalten einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali gegen frischgefälltes Harmin steht mit dieser Erklärungsweise im Einklange. Man kann nämlich ein kochendes Gemenge von frischgefälltem Harmin mit Wasser bis zu einem gewissen Puncte mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kali versetzen, ohne dass das in der Flüssigkeit schwimmende Harmin sich mit Chromsäure verbindet; wenn man aber dann filtrirt, so scheidet sich aus dem Filtrate beim Erkalten saures chromsaures Harmin aus. Sobald man jedoch zu viel saures chromsaures Kali zusetzt, so dass sich mehr saures chromsaures Harmin bildet, als die kochende Flüssigkeit aufzulösen vermag, so färbt sich das ungelöste Harmin schon in der Siedehitze gelb, und auch wenn man frischgefälltes Harmin mit einer kalten Lösung von saurem chromsaurem Kali übergiesst, nimmt das Alkaloïd augenblicklich eine gelbe Farbe an.

2) Saures Salz. Das saure chromsaure Harmin bildet sich immer, wenn saure Lösungen von Harminsalzen mit Lösungen von Chromsäure oder chromsauren Alkalien zusammengebracht werden. Das Salz scheidet sich dann, eben so wie das entsprechende Harmalinsalz, zuerst als kleine ölartige Tröpfchen aus, nimmt jedoch ebenfalls bald krystallinische Form an und verhält sich überhaupt im Allgemeinen dem sauren chromsauren Harmalin sehr analog. In kaltem Wasser ist es nur sehr wenig löslich, etwas mehr dagegen in kochendem; in nicht zu starkem Alkohol löst es sich in der Siedehitze nicht unbedeutend auf, *ohne* eine Veränderung zu erleiden, und krystallisirt beim Er-

kalten unverändert wieder heraus. In erhöhter Temperatur erleidet es, eben so wie das Harmalinsalz und unter denselben Erscheinungen, plötzlich eine durch die ganze Masse des Salzes sich fortpflanzende Zersetzung, bei welcher theilweise unverändertes Harmin frei wird, theilweise aber ein von diesem verschiedenes, später zu beschreibendes Alkaloïd entsteht. — Zur Analyse des sauren chromsauren Harmins habe ich mich eines schön krystallinischen Präparates bedient, welches man erhält, wenn man in eine mit Essigsäure versetzte kochende Lösung von Chromsäure eine saure essigsaure Harminlösung allmählig einträgt. Es entsteht dabei augenblicklich ein hellgelber Niederschlag, dieser verschwindet jedoch sogleich wieder, und erst einige Augenblicke später beginnt die Ausscheidung des Salzes in feinen nadelförmigen Krystallen. Die Analysen damit gaben mir folgende Resultate:

			Kohlensäure.		Wasser.		Chromoxyd.
I.	0,326 Grm.	gaben	0,589 Grm.		0,113 Grm.		0,079
II.	0,432 „	„	0,774	„	0,147	„	0,103
III.	0,406 „	„	0,726	„	0,141	„	0,096
IV.	0,328 „	„	0,583	„	0,116	„	0,077.

Diese Zahlen betragen in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	49,33	48,92	48,82	48,53
Wasserstoff	3,85	3,78	3,86	3,93
Chromoxyd	24,23	23,84	23,64	23,48.

Die Mittelzahlen daraus stimmen hinreichend genau mit den nach der Formel $(C_{27}H_{18}N_2O_2 + \dot{N}\dot{H}_4)\ddot{C}r_2$ berechneten Zahlen überein.

			In 100 Theilen. Berechnet.	Gefunden.
C_{27}	=	2028,24	49,489	48,90
H_{26}	=	162,24	3,959	3,85
N_4	=	350,12	8,543	„
O_6	=	600,00	14,640	„
$\ddot{C}r_2$	=	957,74	23,369	23,82
		4098,34	100,000.	

Zur Bestätigung dieser Formel dient noch die Bestimmung der Menge des sauren chromsauren Harmins, welches aus einer gewogenen Menge des chlorwasserstoffsauren Salzes erhalten wurde. Es gaben dabei 0,200 Grm. des letzteren 0,252 Grm. des ersteren, der Berechnung zufolge hätten aber 0,254 Grm. erhalten werden sollen.

(Fortsetzung folgt.)

XXXVI.

Ueber die Einwirkung des Jods auf das xanthogensaure Kali und auf einige analoge Salze der anderen Alkoholreihen.

Von

P. Desains.

(Ann. de Chim. et de Phys. XX, 496.)

Zeise machte schon im Jahre 1845*) die merkwürdigen Resultate seiner Untersuchungen über die gegenseitige Einwirkung des Jods und des xanthogensauren Kali's bekannt. Wenn man nach ihm zu einer concentrirten Lösung des letzteren Salzes in Alkohol eine angemessene Menge fein gepulvertes Jod bringt, so verschwindet die eigenthümliche Farbe beider. Es setzt sich Jodkalium und Schwefel ab, und wenn man die überstehende Flüssigkeit destillirt, kann man kohlenschwefelsauren Aether oder das einfach-kohlenschwefelsaure Aethyloxyd ausziehen. Seitdem beobachtete Zeise ähnliche Erscheinungen beim Behandeln des doppelt-kohlenschwefelsauren Methyloxydes und des Kali's, in ihrer Auflösung in Holzgeist, mit Jod. Es bildet sich dabei stets Jodkalium, es wird Schwefel ausgeschieden und aus der filtrirten Flüssigkeit kann man durch Destillation das neutrale kohlenschwefelsaure Methyloxyd erhalten.

Diese letzteren, von Zeise beobachteten Erscheinungen waren schon früher Cahours bei seiner Untersuchung über die Schwefelverbindungen des Methyls aufgefallen. Er zeigte, dass die Einwirkung des Jods auf das doppelt-kohlenschwefelsaure Methyloxyd und auf das Kali von Entwickelung eines Gases, das an Kohlenoxyd reich zu sein schien, begleitet ist. Indem er die Erzeugung dieses Gases mit den anderen bei dieser Reaction entstehenden Körpern verglich, bemerkte er, dass durch folgende einfache Gleichung:

$$C_2S_4, C_2H_6O + KO + J_2 = CS_2, C_2H_6O + J_2K + S_2 + CO$$

ihre Entstehung auf genügende Weise erklärt werde.

*) Dies. Journ. XXXVI, 352.

Diese Formel, die Cahours jedoch nur auf den von ihm untersuchten Fall anwendet, kann als der allgemeine Ausdruck der ätherbildenden Einwirkung des Jods auf die doppelt-kohlenschwefelsauren Salze der Alkoholreihen betrachtet werden, vorausgesetzt, dass diese Einwirkung immer mit Entwickelung von Kohlenoxyd, als hauptsächlichstes gasförmiges Product, begleitet ist. Nach Zeise aber entwickelt sich kein Gas, wenn man Jod auf gewöhnliches xanthogensaures Kali einwirken lässt, und mit xanthogensaurem Methyloxyd findet die Entwickelung nicht immer statt. Es entsteht hierbei die Frage, was aus dem Kohlenstoff und dem Sauerstoff wird, die sich weder in dem gebildeten Aether, noch bei dem Jodkalium oder dem Schwefel finden, die zu gleicher Zeit mit ihm entstehen.

Vor einigen Jahren glaube ich schon die Frage erledigt zu haben, indem ich bewies, dass das unmittelbare Product der Einwirkung des Jods auf das xanthogensaure Kali ein Körper sei, der alle Elemente dieses Salzes, ausgenommen das Kalium, enthält, dessen Formel folglich ist:

$$C_6 S_4 H_5 O_2$$

und der sich bei der Destillation zersetzt und den Aether bildet:

$$C S_2, C_4 H_5 O.$$

Um diese neue Substanz zu erhalten, braucht man nur eine weingeistige Lösung von xanthogensaurem Kali, die durch die gehörige Menge zugesetztes Jod genau entfärbt worden ist, der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Wenn man bei wenig erhöhter Temperatur operirt, so setzt sie sich nach 2 oder 3 Tagen in blättrigen Krystallen ab, die man nur einige Zeit mit reinem Wasser zu waschen braucht, um alles anhängende Jodkalium zu entfernen. Bei der Temperatur der Hand schon schmelzen diese Krystalle zu einem gelben, in Wasser unlöslichen Oele, das von lange anhaltendem, aber nicht unangenehmem Geruche ist. Es versteht sich von selbst, dass man dieses Product immer als Oel erhält, wenn man in der Sommerwärme arbeitet. Man reinigt es durch wiederholtes Waschen mit Wasser und trocknet es darauf über Chlorcalcium. Auf andere Weise kann man noch diese Substanz erhalten, wenn man Jodtinctur zu einer wässerigen Lösung von xanthogensaurem Kali giesst; sie setzt sich in diesem Falle als weissliches Pulver ab, vorausgesetzt, dass die *Temperatur nicht zu hoch* war.

Um den Schwefel in diesem, nach den vorstehenden Methoden bereiteten Körper zu bestimmen, wurde er mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali, kohlensaurem Natron und Kupferoxyd verbrannt und die Menge der entstandenen Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gewogen.

Drei Versuche, mit verschiedenen Proben angestellt, gaben folgende Resultate:

Substanz.	Gefundener Schwefel.	In 100 Theilen.
0,8125	0,4337	53,4
0,4115	0,2180	53,0
0,458	0,2477	54,09
		im Mittel: 53,49.

Zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bediente ich mich des gewöhnlichen Verfahrens, nur wurde das zur Verbrennung angewendete Kupferoxyd mit einem grossen Antheile chromsauren Bleioxyds gemengt. Die Anwendung dieser Substanz, um die schweflige Säure zurückzuhalten, hatte mir schon bei der Analyse der Kaliverbindung des kohlenschwefelsauren Cetyloxyds, welches de la Provostaye und ich vor einigen Jahren untersuchten, gute Resultate gegeben. Zeise scheint bei seinen letzten Untersuchungen über diesen Gegenstand diese Methode angewendet zu haben. Vergleichsweise verbrannte ich endlich mit einem ähnlichen Gemenge von chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd 4 Decigrammen reinen Schwefels, ohne dass das Kalirohr oder der Schwefelsäureapparat eine merkliche Gewichtsvermehrung erlitten.

Ich nahm zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung eine grosse Anzahl von Verbrennungen vor, die mir alle ein und dasselbe Resultat gaben. Ich führe die beiden letzten an:

Substanz.	Gefundener Kohlenstoff.	In Procenten.
0,606	0,1773	29,2
0,641	0,1884	29,4
		im Mittel: 29,1.

Substanz.	Gefundener Kohlenstoff.	In Procenten.
0,606	0,0256	4,22
0,641	0,0273	4,25
		im Mittel: 4,23.

Die Analyse gab:

Schwefel	53,5
Kohlenstoff	29,1
Wasserstoff	4,2
Sauerstoff	13,2
	100,0.

Die Formel:

$$C_6 S_4 H_5 O_2$$

giebt folgende Zahlen:

Schwefel	52,9
Kohlenstoff	29,75
Wasserstoff	4,13
Sauerstoff	13,2
	100,00.

Die Reaction bei der Entstehung dieses Productes ist sehr deutlich. Das Jod bemächtigt sich des Kaliums des xanthogensauren Kali's und der frei gewordene Sauerstoff tritt zu den Elementen der Xanthogensäure. Es entwickelt sich weder Gas, noch setzt sich Schwefel ab. In dieser Reaction lässt sich eine grosse Aehnlichkeit mit derjenigen nicht verkennen, die Fordos und Gélis beobachteten, als sie Jod mit unterschwefligsaurem Natron zusammenbrachten; in dem angeführten Falle wirkt ein Aequivalent Jod auf eine Quantität unterschwefligsaures Salz, die 2 Aeq. Base enthält. Das eine dieser Aequivalente wird durch das Jod zersetzt und giebt an dasselbe sein Natrium ab, während sein Sauerstoff sich mit den übrigen gegenwärtigen Elementen zu einer eigenthümlichen Verbindung, ohne Bildung anderer Körper, verbindet.

Wenn man eine vollständige Analogie zwischen den Resultaten dieser beiden so ähnlichen Reactionen annimmt, so wird man darauf hingeführt, den Körper $C_6 S_4 H_5 O_2$ als einen neutralen Aether zu betrachten, der durch die Vereinigung des Aethyloxydes mit einer neuen Säure $C_2 S_4 O$ entstand.

Diese ätherische Verbindung scheint sehr beständig zu sein; wenigstens kann man mit ihr Chlorwasserstoffsäure destilliren, ohne dass sie verändert wird.

Durch Schwefelsäure wird sie selbst in der Kälte angegriffen; da sich aber schweflige Säure entwickelt, so zeigt dieses eine vorgeschrittene Zersetzung an.

Die Einwirkung der Basen gab mir einige bemerkenswerthe Resultate.

Als ich Kali auf eine weingeistige Lösung des Körpers $C_2 S_4 O, C_4 H_5 O$ einwirken liess, bemerkte ich oft, dass sich kleine Krystalle oder gelbe Schuppen absetzten, die in Wasser unlöslich waren und sich im Feuer gänzlich wie reiner Schwefel verhielten; *ausserdem fand* ich in der Flüssigkeit ein Salz, das

dem Ansehen nach dem xanthogensauren Kali völlig ähnlich war. Beim Behandeln dieses Salzes mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd entstand ein flockiger Niederschlag, der nach dem Waschen, Trocknen und Glühen mit einem Gemenge von Schwefel- und Salpetersäure einen Rückstand von 67,7 Theilen schwefelsauren Bleioxyds auf 100 Theile der angewendeten Substanz liess.

Direct dargestelltes xanthogensaures Bleioxyd gab, nach derselben Weise behandelt, 67,2 Theile schwefelsaures Bleioxyd.

Nach der Theorie müsste man 67,4 Theile erhalten.

Diese verschiedenen Versuche stimmen hinreichend überein, um die Wiederbildung des xanthogensauren Kali's anzunehmen. Uebrigens giebt auch Zeise an, dass er dieses Salz beim Behandeln des kohlenschwefelsauren Aethers CS_2, C_4H_5O mit einer weingeistigen Kalilösung entstehen sah.

Ich untersuchte ferner die Einwirkung des Ammoniaks; ich wünschte zu wissen, ob sich hierbei nicht eine amidhaltige Verbindung bilden möchte, deren Bildung leicht interpretirt werden könnte; hierbei gerieth ich aber auf complexe Producte. Eine Auflösung von trocknem Ammoniak in Alkohol mit C_2S_4O, C_4H_5O zusammengebracht, färbte sich rothbraun. Bald darauf setzte sich Schwefel ab, und die Flüssigkeit, aus welcher sich der Schwefel abgesetzt hatte, gestand beim Stehenlassen im luftleeren Raume zu einer halb krystallinischen Masse. Eine Reihe von Analysen zeigte mir, dass sie 30,97 p. C. Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff und 14,0 p. C. Stickstoff enthielt. Als ich diese Zahlen mit den für den Schwefel und den Sauerstoff gefundenen zusammenstellte, erhielt ich eine Formel so complicirter Natur, dass ich mich überzeugen musste, es mit einem Gemenge verschiedener Substanzen zu thun zu haben. Ich versuchte, sie durch Aether zu trennen, und konnte auch damit von der Masse einige weisse Krystalle abscheiden, die in Aether ein wenig löslich waren. Ueberliess man die ätherische Lösung sich selbst und goss sie bei beginnender Krystallisation in ein anderes Gefäss, so erhielt man endlich grosse biegsame Tafeln, die ihrem Ansehen nach sehr verschieden von den eben erwähnten Krystallen waren.

Die Analyse der Krystalle gab mir 16,8 p. C. Kohlenstoff und 5,8 p. C. Wasserstoff, die Tafeln hingegen 34 p. C. Kohlenstoff und 7 p. C. Wasserstoff.

Die Behandlung mit Aether hatte demnach das ursprüngliche Product in zwei verschiedene Körper getrennt.

Um einen Beweis für die Reinheit der angewendeten Proben zu haben, bedurfte es indessen grosser Mengen davon. Da nun die Darstellung derselben mühsam und langwierig ist und die vorstehenden Resultate nichts besonders Wichtiges für die Frage versprechen, hob ich die Untersuchung für eine andere Zeit auf.

Was ich im Anfange dieser Abhandlung über die von Zeise aufgestellte Methode für die Bereitung des Aethers CS_2, C_4H_5O angab, musste natürlicher Weise mich auf den Gedanken hinführen, dass durch die Wärme der Körper C_2S_4O, C_4H_5O sich unter Bildung des Aethers zersetzen müsse, und diese Annahme wurde durch den Versuch vollkommen bestätigt. Um diese Umwandlung zu bewerkstelligen, muss man die Substanz aus dem Oelbade bei einer Temperatur von 200—210° destilliren. Eine erste Destillation giebt jedoch kein vollkommen reines Product, weil eine gewisse Menge des Körpers C_2S_4O, C_4H_5O mechanisch mit den Aetherdämpfen übergerissen wird.

Die Analyse des Products einer ersten Destillation gab mir folgende Zahlen:

Substanz	0,539
Kohlenstoff	0,193
Wasserstoff	0,0329,

oder in hundert Theilen: 37,7 p. C. Kohlenstoff und 6,1 p. C. Wasserstoff.

Ein zweimal destillirtes Product gab:

Substanz	0,612
Kohlenstoff	0,243
Wasserstoff	0,041,

oder in hundert Theilen: 39,6 p. C. Kohlenstoff und 6,6 p. C. Wasserstoff.

Diese Zahlen sind identisch mit den von Zeise gegebenen.

Ich suchte ferner mich von der Natur der anderen Körper, die sich während dieser Destillation bildeten, zu überzeugen. In der Retorte bleibt eine feste, sehr schwefelreiche Masse; der Schwefel lässt sich durch Schwefelkohlenstoff ausziehen. Die gasförmigen Producte, die sich entwickeln, bestehen hauptsächlich aus Kohlensäure, die mit Dämpfen von Schwefelkohlenstoff oder Aether gemengt ist; das bei meinen zahlreichen Versuchen *erhaltene Gas wurde wenigstens* immer grösstentheils, zuweilen

auch vollständig vom Kali absorbirt. Es fällte Kalkwasser und brannte beim Nähern einer Kerze mit blauer Flamme, die als Resultat der Verbrennung schweflige Säure gab. Diese Eigenschaften bezeichnen ein Gemenge von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoffdampf. Die gleichzeitige Bildung der Kohlensäure, des Schwefels und des Aethers lässt sich leicht durch folgende Formel erklären:

$$C_4 S_6 O_2, C_8 H_{10} O_2 = 2(CS_2, C_4 H_5 O) + CS_2 + CO_2 + S_2.$$

Uebrigens ist leicht einzusehen, dass sich hierbei auch Kohlenoxyd bilden könnte, nach einer der obigen ähnlichen Formel:

$$C_2 S_4 O, C_4 H_5 O = CS_2, C_4 H_5 O + S_2 + CO;$$

und in der That war oft nach vollständiger und längere Zeit fortgesetzter Einwirkung des Kali's das nicht absorbirte Gas noch entzündbar und brannte blau, wie Kohlenoxyd. Kohlensäure schien mir jedoch immer vorherrschend zu sein.

Endlich verrieth die schwärzliche Färbung des festen Rückstandes bei der Destillation die Gegenwart eines kohligen Körpers zugleich mit dem Schwefel, der den grössten Theil desselben ausmachte.

Die Einwirkung des Jods auf die xanthogensauren Salze der Methylreihe gab den obigen analoge Resultate. Um den Körper $C_2 S_4 O, C_2 H_3 O$ darzustellen, liess ich auf eine wässrige Lösung des xanthogensauren Methyloxydes eine Auflösung von Jod in Holzgeist einwirken. An den Wänden des Gefässes, in welchem man die Reaction vornimmt, setzen sich ölartige Tropfen an, die, nachdem sie gesammelt, gewaschen und getrocknet worden, den fraglichen Körper darstellen. Dieser Körper ist von dunklerer Farbe als das weingeistige Product $C_2 S_4 O, C_4 H_5 O$, auch ist sein Geruch ein verschiedener.

Zwei Verbrennungen gaben mir folgende Resultate:

Substanz.	Kohlenstoff.	In Procenten.
0,468	0,105	22,4
0,279	0,0638	22,8.

Im Mittel 22,6 p. C.

Substanz.	Wasserstoff.	In Procenten.
0,468	0,0137	2,92
0,279	0,00888	3,18.

Im Mittel 3,05 p. C.

Nach der Formel:

$$C_2 S_4 O, C_2 H_3 O$$

sollte man haben:

Kohlenstoff	22,4 p. C.
Wasserstoff	2,8 p. C.

Die Uebereinstimmung ist vollkommen, ich hielt es deshalb für unnöthig, den Schwefel zu bestimmen.

Die Einwirkung der Wärme auf dieses Product habe ich nicht untersucht, da zu der Zeit, als ich mich mit diesem Theile der Arbeit beschäftigte, Cahours die Resultate seiner Untersuchungen über die Darstellung des Aethers:

$$CS_2, C_2H_3O$$

veröffentlichte und jede neue Untersuchung über diesen Gegenstand überflüssig wurde.

Der Güte des Herrn Balard verdanke ich eine Probe Kartoffelfuselöl, die mich in den Stand setzte, auch in der Amylreihe die analogen Körper von:

$$C_2S_4O,\ C_4H_5O \text{ und } CS_2,\ C_4H_5O,$$

d. h. die Körper:

$$C_2S_4O,\ C_{10}H_{11}O \text{ und } CS_2,\ C_{10}H_{11}O$$

darzustellen.

Um den ersten Körper zu erhalten, bediente ich mich eines zweckmässigen, für alle Fälle passenden Verfahrens. Ich rieb in einem Mörser Kali mit Amylalkohol zu einem dünnen Brei zusammen, sättigte dann mit Schwefelkohlenstoff, den ich nach und nach zusetzte, rieb unablässig das Gemenge und suchte einen Ueberschuss an Amylalkohol zu vermeiden. Das xanthogensaure Amyloxyd bildet sich alsdann, und es kann, nachdem man etwas Wasser zugesetzt hat, ohne dass es vorher aufgelöst und krystallisirt zu werden braucht, direct mit gepulvertem Jod behandelt werden. Die Reaction geht schnell vor sich und der gesuchte Körper erscheint bald als gelbes, riechendes Oel auf der Oberfläche der sehr concentrirten Jodkaliumlösung, die sich zu gleicher Zeit bildete. Wenn sich die Oelschicht mit der Zeit geklärt hat, nimmt man sie mit einer Pipette hinweg, wäscht sie und trocknet sie über Chlorcalcium.

0,716 Grm. dieser Substanz wurden mit einem Gemenge von Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd verbrannt; sie gaben 0,4595 Grm. Wasser und 1,152 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,05105 Grm. Wasserstoff und 0,3147 Grm. Kohlenstoff, oder in *hundert Theilen: 7,13* und 43,96.

Die Formel:

$$C_2 S_4 O, C_{10} H_{11} O$$

würde geben:

Wasserstoff	6,74 p. C.
Kohlenstoff	44,1 p. C.

Der Kohlenstoff trifft genau. Die kleine Differenz des Wasserstoffes ist unbedeutend genug, um übersehen zu werden, da sie kaum einem halben Aequivalent entspricht.

Bei Darstellung des Körpers:

$$C_2 S_4 O, C_{10} H_{11} O$$

muss man sorgfältig die Gegenwart von gewöhnlichem Alkohol in dem Amylalkohol zu vermeiden suchen, da sonst das Product mit dem dem Weinalkohol entsprechenden verunreinigt sein würde, von welchem es nicht befreit werden kann.

Es muss bemerkt werden, dass, wenn man das gepulverte Jod direct in den Brei des xanthogensauren Kali's bringt, die Temperatur sich ausserordentlich steigert, wenn man nicht Acht giebt. Ein Theil des darzustellenden Körpers kann sich alsdann zersetzen, und man wird in diesem Falle Absatz von Schwefel und Entwickeln von Gas bemerken, welches dem ähnlich ist, das sich bei der Destillation des neutralen Kohlenschwefelsäureäthers erzeugt.

Die vollständige Analogie dieses letzteren Körpers mit den oben beschriebenen wird auch noch durch die Art und Weise der Einwirkung der Wärme bestätigt. Beim gelinden Erhitzen desselben im Oelbade beginnt er bei 187° zu sieden; wenn man in diesem Augenblicke die Vorlage wechselt und das Product auffängt, welches nun destillirt, so erhält man eine bernsteingelbe Flüssigkeit von starkem, ätherartigem Geruche, ganz verschieden von der ursprünglichen Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit, die sich unter ähnlichen Umständen wie der Aether von Zeise und Cahours erzeugt, nähert sich dem letzteren völlig durch seine Zusammensetzung.

Die Analyse lehrte, dass er 55 p. C. Kohlenstoff und 9,4 p. C. Wasserstoff enthält.

Nach der Formel:

$$CS_2, C_{10} H_{11} O$$

enthält das neutrale kohlenschwefelsaure Amyloxyd 56 p. C. Kohlenstoff und 9,37 p. C. Wasserstoff.

Diese Resultate liegen sich so nahe, dass kein Zweifel möglich ist.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass eine weingeistige Jodlösung ebenfalls entfärbt wird, wenn man sie auf das xanthogensaure Salz der Cetylreihe einwirken lässt. Es entwickelt sich während der ganzen Reaction, welche in allen Stücken den früheren ähnlich zu sein scheint, kein Gas. In Folge dessen ist es höchst wahrscheinlich, dass sich dabei der Körper:

$$C_2 S_4 O, C_{32} H_{33} O$$

bildet, von dem man ohne Zweifel den neutralen Aether:

$$C S_2, C_{32} H_{33} O$$

ableiten könnte.

XXXVII.

Neue Verbindungen, erhalten durch die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist.

Von

Julius Boulis.

(Ann. de Chim. et de Phys. XXI, 111.*)*

Aimé theilte vor einigen Jahren mit, dass, wenn man einen Strom Chlorgas in Alkohol oder Holzgeist leitet, in welchem sich Cyanquecksilber aufgelöst befindet, Chlorcyanäther oder Chlorcyanmethyläther erzeugt werde. Diese Annahme wurde zuerst von Liebig in Zweifel gezogen und durch Stenhouse's directe Versuche, bezüglich der Einwirkung des Chlors auf die weingeistige Cyanquecksilberlösung, widerlegt.

Dumas beauftragte mich mit der Untersuchung einiger vom Holzgeiste abgeleiteten Aether; ich wiederholte und bestätigte die von Stenhouse erhaltenen Resultate und erhielt, eben so wie er, anstatt des Chlorcyanäthers, einen in silberweissen Nadeln krystallisirten, festen Körper, von ganz anderer Zusammensetzung, als Aimé angab. Vorläufig sehe ich von der Prüfung dieses Körpers ab.

Bei Wiederholung derselben Operation mit Holzgeist bemerkt man *Entwickelung von* Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure und

Chlorcyan. Aus der Auflösung setzt sich eine grosse Quantität Salmiak oder Alembrothsalz, eine krystallisirte Substanz, von welcher später die Rede sein wird, und eine ölige Flüssigkeit, von gelber oder rother Farbe, je nach der Schnelligkeit der Operation, ab.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs des krystallisirten Theils näherte sich ziemlich der von Aimé für den Chlorcyanmethyläther aufgestellten Formel, und ich durfte glauben, diesen Aether krystallisirt dargestellt zu haben. Die Abwesenheit von Stickstoff aber in dieser Substanz und in der öligen Flüssigkeit überzeugte mich, dass dem nicht so war.

Ich überzeugte mich in der That, dass das Cyanquecksilber bei dieser Operation gänzlich in Kohlensäure, Chlorcyan und Salmiak zersetzt wird, wie man aus folgender Gleichung ersieht:

$$2\,(C_2\,N) + Cl_2 + 4\,H\,O = C_2\,N\,Cl + N\,H_4\,Cl + 2\,C\,O_2.$$

Es entstand natürlich nun die Frage, ob die Dazwischenkunft des Cyanquecksilbers nothwendig und unerlässlich zur Erzeugung der Krystalle sei, und ob letztere nur durch die Einwirkung des Chlors auf den Holzgeist entständen. Die zu diesem Zwecke angestellten zahlreichen und mühsamen Versuche ergaben, dass das Cyanquecksilber keineswegs die Bildung der Krystalle begünstigt, sondern vielmehr als Hinderniss zu betrachten sei, da dasselbe einerseits Chlorcyan bildet, dessen Geruch dem Arbeiter beschwerlich wird, und andererseits Salmiak und Chlorquecksilber erzeugt, die sich nicht leicht von einem andern krystallisirten und in Wasser löslichen Producte trennen lassen.

Diese Versuche, mit den von Stenhouse erhaltenen, berechtigen, die von Aimé angenommene Existenz des Chlorcyanäthers und des Chlorcyanmethylens in Zweifel zu ziehen.

In gegenwärtiger Abhandlung will ich nur die wichtigsten Resultate der Einwirkung des Chlors auf Holzgeist anführen und werde auf die Einzelheiten, die ich bis jetzt noch nicht erledigen konnte, in der Folge zurückkommen.

Leitet man bei abgehaltenem Lichte einen Strom trocknen Chlorgases in Holzgeist, so wird das Gas gänzlich absorbirt; die Flüssigkeit erwärmt sich und nimmt eine rosenrothe Farbe an, die in der Folge wieder verschwindet; zugleich bemerkt man Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und einem Gase, das mit grüner Flamme brennt; später entwickelt sich Kohlensäure. Wenn

man die Einwirkung unterbricht, sobald sich auf dem Boden des Gefäßes eine gelbe, ölartige Schicht abgesetzt hat, so findet man nach einigen Stunden eine grosse Quantität eines krystallisirten Körpers; wird die ölartige Flüssigkeit, in welcher die Krystalle entstanden, auf Tellern der Luft ausgesetzt, so gesteht sie zu einer Masse und verbreitet einen ausserordentlich starken, heftig zu Thränen reizenden Geruch. Wenn man, anstatt die Krystalle zu entfernen, die Einwirkung des Chlors fortsetzt, so verschwinden dieselben, und sämmtliche Flüssigkeit wird ölartig. Sobald das Chlor nicht mehr von der Flüssigkeit absorbirt wird, setzt man dieselbe, ohne ferneres Waschen, der Luft aus, worauf der ölige Theil bald fest wird.

Die ölartige Flüssigkeit, die während der Operation entsteht, ändert beständig ihre Zusammensetzung. Der Antheil des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs vermindert sich, während das Chlor zunimmt.

Ich halte es für überflüssig, alle Analysen dieser ölartigen Producte anzuführen, und begnüge mich mit Angabe der Resultate des Endproductes.

Diese ölartige Flüssigkeit wurde gewaschen, darauf getrocknet und analysirt.

I. 0,370 Grm. Substanz gaben 0,302 Grm. Kohlensäure und 0,063 Wasser.

II. 0,480 Grm. Substanz gaben 1,287 Grm. geschmolzenes Chlorsilber.

In hundert Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	22,25	„
Wasserstoff	1,89	„
Chlor	„	66,15
Sauerstoff	„	„

was ausgedrückt werden kann durch:

$$C_6 \begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \end{matrix} O_2.$$

Diese Formel erfordert:

C_6 =	36	22,29
H_3 =	3	1,85
Cl_3 =	106,5	65,94
O_2 =	16	9,92
	161,5	100,00.

Dieser Körper hätte demnach die Zusammensetzung des dreifach-gechlorten Acetons. Später werde ich auf die Art und Weise seiner Bildung zurückkommen.

Ich gab an, dass sich ein krystallisirter Körper bildet, wenn man das Hindurchleiten des Chlors nicht zu lange Zeit fortsetzt. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie krystallisiren treppenförmig, gerade so wie das Kochsalz und Wismuth; sie sind an der Luft unveränderlich und sehr flüchtig; eben so wie die Benzoësäure sublimiren sie durch ungeleimtes Papier und erscheinen dann in Gestalt langer prismatischer Nadeln. Diese Eigenschaft kann zu ihrer Reinigung benutzt werden. Sie schmelzen gegen 50° und beginnen bei 75° zu sieden, der Siedepunct steigt aber beständig.

Kali und Ammoniak scheinen nur schwierig auf diese Krystalle einzuwirken, die sich sublimiren, sobald man das Gemenge erwärmt. Salpetersäure löst sie auf; Schwefelsäure löst sie ebenfalls augenblicklich, und bei fortgesetzter Berührung färbt sich die Lösung prächtig rosenroth; eine gelinde Temperaturerhöhung ist hinreichend, um die Auflösung ganz schwarz zu färben.

Die völlig trockenen Krystalle werden bei zerstreutem Lichte vom trocknen Chlorgase nicht angegriffen; setzt man sie aber den Sonnenstrahlen aus, so wird das Chlor mit Heftigkeit absorbirt; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und eine ölartige Flüssigkeit von erstickendem, dem Chlorkohlenoxyd ähnlichem Geruche. Die entstandene Flüssigkeit ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

I. 0,348 Grm. Substanz gaben 0,435 Grm. Kohlensäure und 0,173 Grm. Wasser;

II. 0,498 Grm. Substanz gaben 0,622 Grm. Kohlensäure und 0,265 Grm. Wasser;

III. 0,845 Grm. Substanz gaben 1,057 Grm. Kohlensäure und 0,435 Grm. Wasser;

IV. 0,363 Grm. Substanz gaben 0,458 Grm. Kohlensäure und 0,185 Grm. Wasser;

V. 0,425 Grm. Substanz gaben 0,703 Grm.
VI. 0,476 Grm. Substanz gaben 0,788 Grm.
VII. 0,912 Grm. Substanz gaben 1,513 Grm.
VIII. 0,540 Grm. Substanz gaben 0,899 Grm.
} geschmolzenes Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	34,08	34,06	34,11	34,40	"	"	"	"
Wasserstoff	5,52	5,70	5,72	5,68	"	"	"	"
Chlor	"	"	"	"	40,80	40,84	40,92	41,07
Sauerstoff	"	"	"	"	"	"	"	"

Aus diesen Zahlen berechnet man die Formel:

$$C_{10}\begin{matrix}H_{10}\\Cl_2\end{matrix}O_4,$$

welche erfordert:

C_{10}	=	60	34,68
H_{10}	=	10	5,78
Cl_2	=	71	41,04
O_4	=	32	18,50
		173	100,00.

Die ölartige Flüssigkeit, aus welcher sich die Krystalle absetzten, enthält:,

$$C = 33,\ H = 5,4,\ Cl = 40,0.$$

Es ist leicht einzusehen, dass eine Spur Flüssigkeit, die den Krystallen noch anhängt, die Differenz zwischen den durch die Analyse gefundenen und den berechneten Zahlen geben konnte.

Untersuchen wir nun, auf welche Weise die Zusammensetzung und die Bildung des krystallisirten Körpers, dessen Analyse ich so eben angab, betrachtet werden könne. Er lässt sich als eine Verbindung des Methyläthers mit gechlortem Aceton oder Mesit-Chloral ansehen. Denn:

$$C_{10}\begin{matrix}H_{10}\\Cl_2\end{matrix}O_4 = C_6\begin{matrix}H_4\\Cl_2\end{matrix}O_2 + 2C_2H_3O.$$

Er wäre demnach ein zusammengesetzter Aether, in welchem das Mesit-Chloral die Stelle der Säure verträte. Diese Ansicht scheint durch das Experiment bestätigt zu werden; späterhin werden wir sehen, dass aus dieser Verbindung das Mesit-Chloral isolirt werden kann.

Hinsichtlich der Bildung dieses Productes, welches man auch chlormesitsaures Methyloxyd nennen könnte, kann man annehmen, dass das Chlor, indem es auf acht Aequivalente Holzgeist reagirt, den Wasserstoff in Form von Chlorwasserstoffsäure entzogen hat, während der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff Kohlensäure bildete; in der That bestätigte sich die Kohlensäureentwickelung. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$8(C_2H_4O_2) + 24Cl = C_{10}\begin{matrix}H_{10}\\Cl_2\end{matrix}O_4 + 6CO_2 + 22ClH.$$

Es scheint mir aber besser, zu einer anderen Anschauungsweise seine Zuflucht zu nehmen, nach welcher man sich auf die kürzlich von Stass aufgestellte Ansicht hinsichtlich der Zusammensetzung des Acetals stützt und annimmt, dass sich durch die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist Methylal bilde. Bei dieser Annahme entstünde das Methylal

$$C_6 H_8 O_4$$

direct durch die Verdichtung dreier Molecüle Holzgeist zu einem einzigen, welches zwei Aequivalente Wasserstoff als Chlorwasserstoffsäure und zwei Aequivalente Wasser verlöre, denn:

$$C_6 H_{12} O_6 + Cl_2 - H_2 Cl_2 - H_2 O_2 = C_6 H_8 O_4.$$

Ausserdem würde das einmal entstandene Methylal durch die Einwirkung des Chlors Kohlensäure und Wasserstoff verlieren, und es bliebe chlormesitsaures Methyloxyd zurück:

$$2(C_6 H_8 O_4) + Cl_8 = C_{10} H_{10} O_4 + 2CO_2 + H_8 Cl_8.$$

Der käufliche Holzgeist variirt so in seiner Zusammensetzung und seine Reinigung ist so schwierig, dass oft die entstandenen Zersetzungsproducte nicht sowohl vom Holzgeiste selbst, sondern von den Flüssigkeiten herrühren, die er in Auflösung enthält. Dieses veranlasst mich zu der Annahme, dass der Körper

$$C_6 H_8 O_4$$

sich schon fertig gebildet vorfindet.

Das Lignon Gmelin's und der Xylit von Schweitzer und Weidmann nähern sich sehr dieser Zusammensetzung und sind wahrscheinlich auch nichts Anderes. Wenigstens lassen uns die von Liebig, Gmelin und Kane angestellten Analysen dieses vermuthen; die von diesen Chemikern gefundenen Zahlen entsprechen sehr gut der Formel:

$$C_6 H_8 O_3.$$

Wenn mir eine Hypothese über die Zusammensetzung des Körpers $C_6 H_8 O_4$ gestattet ist, so würde ich ihn folgendermaassen zerlegen:

$$C_6 H_8 O_4 = C_2 H_3 O + C_4 H_5 O_3,$$

und man könnte ihn dann als einen Aether der Methylreihe betrachten, in welchem die Säure $C_4 H_5 O_3$ wäre. Die Existenz dieser Säure ist allerdings nicht bewiesen, ich zweifle aber keineswegs, dass es gelingen wird, sie zu isoliren. Er verhielte sich dann zum gewöhnlichen Aether $C_4 H_5 O$ wie die salpetrige

Säure NO_2 zum Stickstoffoxydul NO und die Kakodylsäure $C_6H_6AsO_2$ zum Kakodyloxyd C_4H_6AsO u. s. w.

Welche auch nun die Constitution von $C_6H_8O_4$ sei, ob er sich fertig gebildet im Holzgeist befinde, oder von demselben abstamme, wie das Acetal vom Weingeist, so nehme ich doch an, dass er unter der Einwirkung des Chlors Kohlensäure und Wasserstoff verlor und der Körper übrig blieb, welchen ich chlormesitsaures Methyloxyd nannte. Durch die fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf letzteren, in nicht zersetztem Alkohol gelösten Körper entsteht, wie wir sahen, ein gelbes, ausserordentlich flüchtiges, reizendes und kaustisches Oel. Sein Dampf zieht die Augenlider dergestalt zusammen, dass man einige Minuten lang die Augen nicht öffnen kann; zugleich fühlt man Schwindel. Wenn man es auf die Haut bringt, so bewirkt es Blasenziehen mit darauf folgendem vielem Schmerze; sein Dampf wirkt auf die Fingerspitzen wie Fluorwasserstoffsäure. Beim Aussetzen an die Luft wird die ölartige Flüssigkeit fest, wenn man sorgfältig das Waschen vermied.

Die zwischen Papier ausgepressten Krystalle sind weiss, perlmutterglänzend, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt; beim Abdampfen giebt sie prismatische, sehr grosse Krystalle von vollkommener Regelmässigkeit. In diesem Zustande ist ihr Geruch sehr schwach. Diese Krystalle schmelzen gegen 35° und beginnen bei 90° zu sieden, der Siedepunct steigt aber unaufhörlich und zu gleicher Zeit erleidet die Substanz eine Zersetzung. Im trocknen leeren Raume werden die Krystalle undurchsichtig, indem sie Wasser verlieren. Kalium wirkt selbst in der Kälte mit Heftigkeit auf sie ein; man braucht nur ein kleines Stückchen dieses Metalles auf die Krystalle fallen zu lassen, um sie zu entzünden; sie brennen dann mit rother, russender Flamme unter Absatz von Kohle.

Die Alkalien wirken ebenfalls energisch auf die Krystalle ein. Bei der Chlorbestimmung muss man die unmittelbare Berührung des Kalkes mit der Substanz vermeiden, denn im Augenblicke, wo sich beide berühren, bräunt sich das Gemenge und erhitzt sich bis zum Entzünden, was natürlich einen Verlust zur Folge haben könnte.

Ein *Mittel, dasselbe* zu vermeiden, besteht darin, die zu

analysirende Substanz in einer kleinen Röhre zu schmelzen und dieselbe in die Verbrennungsröhre zu bringen. Darauf erwärmt man eine lange Schicht Kalk und schmilzt dann langsam die zu analysirende Substanz, indem man sie nach und nach auf den rothglühenden Kalk treten lässt.

Diese Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 1,105 Grm. Substanz gaben 0,546 Grm. Kohlensäure und 0,375 Grm. Wasser.

II. 0,854 Grm. Substanz gaben 0,426 Grm. Kohlensäure und 0,292 Grm. Wasser.

III. 0,419 Grm. Substanz gaben 0,892 geschmolzenes Chlorsilber.

IV. 0,549 Grm. Substanz gaben 1,179 geschmolzenes Chlorsilber.

V. 0,446 Grm. Substanz, die nur einfach ausgepresst war, ohne gereinigt worden zu sein, gaben 0,963 geschmolzenes Chlorsilber.

In hundert Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	13,47	13,60	„	„	„
Wasserstoff	3,77	3,79	„	„	„
Chlor	„	„	52,51	52,98	53,2
Sauerstoff	„	„	„	„	„

was der Formel:

$$C_6 H_{10} Cl_4 O_{10}$$

entsprechen würde, welche erfordert:

C_6	=	36	13,43
H_{10}	=	10	3,73
Cl_4	=	142	52,98
O_{10}	=	80	29,86
		268	100,00.

Diese Formel kann folgendergestalt getheilt werden:

$$C_6 \begin{matrix} H_2 \\ Cl_4 \end{matrix} O_2 + 8 H O$$

und stellt dann das vierfach-gechlorte Acetonhydrat dar.

Durch Wärme oder im luftleeren Raume kann man ihm die Elemente von 1, 2, 3 etc. Aequivalenten Wasser entziehen; jedoch gelingt die Entziehung aller acht Atome Wasser nur durch wasserfreie Phosphorsäure. Die vorigen Krystalle geben, mit dieser Säure destillirt, eine klare, farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die, wenn sie mit der Luft in Berührung ist, durch Wasser-*absorption* krystallisirt.

Sie hat folgende Zusammensetzung:

$$C_6 \overset{H_2}{Cl_4} O_2,$$

wie man aus den folgenden Analysen ersieht.

I. 0,545 Grm. Substanz gaben 0,360 Grm. Kohlensäure und 0,059 Grm. Wasser.

II. 0,364 Grm. Substanz gaben 1,064 Grm. geschmolzenes Chlorsilber.

In hundert Theilen:

	I.	II.			Berechnet.	
Kohlenstoff	18,0	„	C_6	=	36	18,3
Wasserstoff	1,2	„	H_2	=	2	1,2
Chlor	„	72,1	Cl_4	=	142	72,4
Sauerstoff	„	„	O_2	=	16	8,1
					196	100,0.

Die Zusammensetzung entspricht der des vierfach-gechlorten Acetons und wird aus der vorigen durch den Verlust von 8 H O abgeleitet. Beide Producte sind dem gewöhnlichen Chloral und dem Chloralhydrat analog.

Wenn wir diese Formeln mit der Formel des ersten krystallisirten Productes vergleichen, die ausgedrückt wird durch:

$$C_{10} \overset{H_{10}}{Cl_2} O_4 = C_6 \overset{H_4}{Cl_2} O_2 + 2\,C_2 H_3 O,$$

so sehen wir, dass das Chlor seine Einwirkung auf die beiden Glieder des zweiten Theils der Gleichung ausgeübt hat, um einerseits:

$$C_6 \overset{H_2}{Cl_4} O_2,$$

$$C_6 \overset{H_2}{Cl_2} O_2,$$

andererseits die verschiedenen flüchtigen, chlorhaltigen Methyläther zu erzeugen, die von Regnault und Malaguti so gründlich untersucht wurden.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Körper mit denen des Acetons und des Mesit-Chlorals, so entsteht folgende Reihe:

$C_6 H_6 O_2$, Aceton;

$C_6 \overset{H_4}{Cl_2} O_2$, zweifach-gechlortes Aceton;

$C_6 \overset{H_2}{Cl_2} O_2$, *dreifach*-gechlortes Aceton;

$C_6 \overset{H_2}{Cl_4} O_2$, vierfach-gechlortes Aceton;

$C_6 \overset{H_2}{Cl_4} O_2 + 8\,H\,O$, vierfach-gechlortes Acetonhydrat.

Die in vorliegender Arbeit angegebenen Untersuchungen lassen mich vermuthen, dass der Chlorcyanäther und der Chlorcyanmethyläther, obgleich von Aimé beschrieben, noch nicht dargestellt worden sind. Dieser Gegenstand bedarf daher einer neuen Untersuchung.

Ich habe ferner gezeigt, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf den Holzgeist Methylal $C_6 H_8 O_4$ erzeugen kann, welches durch das Chlor weiter in Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und einen krystallisirten, flüchtigen Körper zerlegt wird. Letzterer ist in Wasser unlöslich; ich nannte ihn *chlormesitsaures Methyloxyd*. Die Reaction erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$2\,(C_6 H_8 O_4) + Cl_8 = C_{10} \overset{H_{10}}{Cl_2} O_4 + 2\,CO_2 + H_6 Cl_6.$$

Bei Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf das krystallisirte, in Holzgeist gelöste Product erhielt ich eine ölige Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des dreifach-gechlorten Acetons $C_6 \overset{H_3}{Cl_3} O_2$ hatte, und einen krystallisirten, in Wasser löslichen Körper, welcher durch das vierfach-gechlorte Acetonhydrat $C_6 \overset{H_2}{Cl_4} O_2 + 8\,H\,O$ dargestellt wird.

Letzterer Körper kann acht Aequivalente Wasser verlieren und giebt dann eine ausserordentlich flüchtige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung ist: $C_6 \overset{H_2}{Cl_4} O_2$.

XXXVIII.

Ueber die Zersetzung der Valeriansäure durch den galvanischen Strom.

Von

H. Kolbe, Ph. Dr.

(Philosoph. Magaz. November 1847, p. 348.)

Die merkwürdige Veränderung, welche gewisse Reihen organischer Verbindungen durch den galvanischen Strom erleiden, veranlassten mich, die Art und Weise der Zersetzung dieser Körper einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen. Die zahlreichen Schwierigkeiten, die derartige Untersuchungen darbieten, und die unermessliche Ausdehnung dieses Feldes erlaubt die Resultate nicht in vollständiger und zusammenhängender Form mitzutheilen; ich theile daher nur eine kurze vorläufige Notiz über die Veränderung der Valeriansäure durch den galvanischen Strom mit und behalte eine vollständigere Beschreibung der erhaltenen Producte auf spätere Zeit vor.

Wenn der durch sechs Elemente der Bunsen'schen Kohlen-Zinkbatterie erregte galvanische Strom in der Kälte auf eine concentrirte neutrale Lösung von valeriansaurem Kali wirkt und zwei Platinplatten dabei die Elektroden bilden, so findet eine lebhafte Gasentwickelung zu gleicher Zeit an beiden statt; das entwickelte Gas besteht aus Wasserstoff, Kohlensäure und einem neuen Kohlenwasserstoff und enthält keine Spur Sauerstoff, so lange die valeriansaure Kalilösung nicht zu sehr erschöpft ist. Zugleich scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein leichtes ölartiges Liquidum aus, welches einen angenehmen ätherischen Geruch hat; die zurückbleibende alkalische Lösung besteht hauptsächlich aus einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali, welches letztere sich gewöhnlich während der Dauer der Operation in krystallinischer Form abscheidet.

Das neutrale flüchtige Oel ist ein Gemenge zweier Verbindungen; die eine derselben ist sauerstoffhaltig, die andere *sauerstofffrei. Bei Einwirkung* auf eine weingeistige Lösung des Kali-

salzes wird die erstere Verbindung zersetzt und die letztere kann durch Wasser unverändert abgeschieden werden. In ihrem reinen Zustande stellt sie ein leichtes, farbloses, flüchtiges Oel von angenehm gewürzhaftem Geruche dar. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 108° C., ohne zersetzt zu werden, und hat die Zusammensetzung $C_8 H_9$. Sauerstoff und Jod sind ohne Einwirkung auf dasselbe; Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure liefern Substitutionsproducte damit.

Das sauerstoffhaltige Oel, welches zuerst mit der vorigen Substanz gemengt erhalten wurde, konnte ich nicht in reinem Zustande erhalten; einige Umstände aber machen es wahrscheinlich, dass es durch Vereinigung der Valeriansäure mit dem Oxyde des eben erwähnten Kohlenwasserstoffs gebildet worden ist. Beim Behandeln desselben mit einer alkoholischen Lösung von Kali wurde als Zersetzungsproduct eine beträchtliche Menge von valeriansaurem Kali gefunden. Die geringe Menge Material, die ich zu meiner Verfügung hatte, erlaubte mir nicht, den Alkohol $C_8 H_{10} O_2$ abzuscheiden, der sich zu gleicher Zeit gebildet haben musste.

Der gasförmige Kohlenwasserstoff, der sich mit dem Wasserstoff entwickelte, ist dem ölbildenden Gase analog; er ist von eigenthümlich ätherischem Geruche und hat das Doppelte des specifischen Gewichts des ölbildenden Gases. Mit Chlor verbindet er sich selbst im Dunkeln und bildet eine schwere, ölartige Flüssigkeit, die eine merkwürdige Aehnlichkeit mit dem Chloräthyl zeigt und gewöhnlich aus einem Gemenge verschiedener Substitutionsproducte besteht. Seine rationelle Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_8 H_8$ ausdrücken. Die Veränderung der Valeriansäure kann, in Uebereinstimmung mit den vorstehenden Versuchen, auf eine höchst einfache Weise erklärt werden, wenn wir diese Säure als eine gepaarte Verbindung des Kohlenwasserstoffes oder des Radicals $C_8 H_9$ mit der Oxalsäure, auf ähnliche Weise wie die neuerdings veröffentlichte Ansicht über die Zusammensetzung der Essigsäure, betrachten.

Wenn durch Hinzufügen eines Atoms Sauerstoff zur Oxalsäure dieselbe in Kohlensäure verwandelt wird, so wird das Radical frei, ein Theil desselben aber vereinigt sich mit dem *überschüssigen* Sauerstoff und bildet ein Oxyd, welches sich mit

einem Theile der unzersetzten Valeriansäure verbindet und zum Entstehen des Aethers:

$$C_8 H_9 O + C_8 H_9, C_2 O_3$$

Veranlassung giebt.

Ein anderer Theil des Radicales wird wahrscheinlich im Entstehungsmomente durch die sich entwickelnde Wärme in Wasserstoff und den gasförmigen Kohlenwasserstoff $C_8 H_8$ zersetzt. Letztere Ansicht wird durch das Factum unterstützt, dass, wenn die Temperatur der valeriansauren Kalilösung bei einem gewissen Punct der Zersetzung überschritten wird, sich kein Tropfen des flüchtigen Oeles mehr bildet.

Folgende Formel wird die Zersetzung erläutern:

$$\left.\begin{matrix} KO + C_8 H_9 C_2 O_3 \\ O \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} KO + 2CO_2 \\ C_8 H_9. \end{matrix}\right.$$

Buttersäure und Essigsäure verhalten sich auf ähnliche Weise wie die Valeriansäure; die Zersetzungsproducte der Essigsäure sind sämmtlich gasförmig und scheinen Methyloxyd zu enthalten. Buttersäure giebt ausser den gasförmigen Verbindungen ein flüchtiges Oel, das aus $C_6 H_7$ zusammengesetzt ist.

Die ausführliche Beschreibung dieser Producte wird der Gegenstand einer nächsten Abhandlung sein.

XXXIX.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Metacetonsäure und einiger von derselben abgeleiteter Körper.

Von

E. Frankland und **H. Kolbe**, Dr. phil.

(Philosoph. Magaz. Oct. 1847, *p.* 266.*)*

Die Untersuchungen über die Constitution der organischen Verbindungen gehören unstreitig zu den interessantesten der Chemie. Sie sind aber immer mit mehr oder weniger Gefahr verknüpft, wenn sie den experimentalen Weg verlassen und sich *in Hypothesen und Theorien* ergehen, die geistreich scheinen, oft-

mals aber unhaltbar sind und unter der Last von Widersprüchen in sich selbst zerfallen. Die Erfahrung lehrt es, dass besonders angehende Chemiker gern in den Fehler verfallen, ihre eigenen Ansichten für unfehlbar zu halten und wohlgemeinten Einwürfen kein Gehör zu schenken; sie bemühen sich, durch scharfsinnige und immer fertige Beweise, anstatt durch vernünftige Gründe zu überzeugen, und beleidigen entweder dadurch Andere oder fühlen sich selbst durch Widerspruch gekränkt.

Wenn wir es wagen, dennoch einige Ansichten über die rationelle Zusammensetzung einiger organischer Säuren zu veröffentlichen, die nicht mit den allgemein angenommenen übereinstimmen, so geschieht es mit einer gewissen Zurückhaltung und mit dem grössten Streben, nicht in den oben erwähnten Fehler zu verfallen. Keineswegs ist es unsere Absicht, unserer Betrachtungsweise des vorliegenden Gegenstandes einen entschiedenen Vorzug zu geben, da wir wohl wissen, dass noch so Manches dadurch unerklärt bleibt; wir glauben jedoch, dass dem Fortschreiten der Wissenschaft durch Betrachten von so wichtigen Gegenständen von allen Seiten, mit unparteiischen Augen, kein Nachtheil erwachsen könne.

Der Ausgangspunct unserer Untersuchungen war die von Berzelius kürzlich ausgesprochene Ansicht, dass die Essigsäure als eine gepaarte Oxalsäure, als Methyloxalsäure C_2H_3, C_2O_3, betrachtet werden könne. Wenn diese Ansicht, welche so vollständig durch die Umwandlung der Essigsäure in Chloressigsäure und die so merkwürdige Wiederherstellung der ersteren durch die letztere und ferner durch die analogen Beziehungen zwischen der Chlorkohlenunterschwefelsäure und der Methylunterschwefelsäure bestätigt wird, richtig ist, so entsteht die Frage, ob diese Ansicht nicht auch auf andere, der Essigsäure so nahe verwandte Säuren, wie die Ameisensäure, Metacetonsäure, Buttersäure, Benzoësäure u. s. w., ausgedehnt werden könne. Wir glauben, dass diese Frage nicht a priori verneinend beantwortet werden kann; es scheint vielmehr im Gegentheile, wenn man diesen Gegenstand nach dieser Ansicht betrachtet, dass die mannigfaltigen Metamorphosen, welche obige Verbindungen erleiden, auf sehr einfache Weise erklärt werden können; wir haben in Folge dessen diese Frage einer Prüfung durch Versuche unterworfen und glauben, dass wir eine Stütze zur Theorie der gepaarten Verbindun-

gen, so weit sie die fraglichen Säuren betrifft, gefunden haben, wir meinen die Einwirkung, welche das *Cyanäthyl* durch Alkalien und Säuren erleidet.

Wenn man die Benzoësäure als aus Oxalsäure mit dem Kohlenwasserstoff $C_{12} H_5$ (Phenyl) bestehend annimmt, so ist es einleuchtend, dass Benzoë-Nitril, welches Fehling*) durch Destillation des benzoësauren Ammoniaks erhielt, aus Cyan und demselben Kohlenwasserstoff $= C_{12} H_5 Cy$ bestehen muss. Diese Zersetzungsweise der Phenyl-Oxalsäure findet eine vollständige Analogie in der genau bekannten Bildung des Cyans durch Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak und in der Bildung der Cyanwasserstoffsäure durch ameisensaures Ammoniak.

Benzoënitril, als Cyanphenyl betrachtet, würde dann, so wie die neuerdings von Schlieper entdeckte Substanz**) dem Valeronitril ($C_8 H_9 Cy$, Cyanvalyl), dem Cyanäthyl angeschlossen da nun diese Substanzen in Berührung mit Alkalien so leicht in Benzoësäure und Baldriansäure umgewandelt werden, so kann man vermuthen, dass das Cyanäthyl unter ähnlichen Umständen in Ammoniak und Metacetonsäure umgewandelt werden würde.

Wir stellten zu diesem Zwecke reines Cyanäthyl dar, indem wir nach Pelouze's Verfahren weinschwefelsaures Kali mit Cyankalium destillirten. Die gelb gefärbte übergehende Flüssigkeit war mit Wasser gemischt und wurde davon durch Chlornatrium getrennt***), über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt in einer gebogenen, luftfreien und hermetisch verschlossenen Röhre destillirt. Auf diese Weise gereinigtes Cyanäthyl ist eine klare, farblose Flüssigkeit von starkem kakodylähnlichem Geruche. Die Analyse dieser Substanz gab uns folgende Zahlen:

0,219 Grm. gaben 0,523 Grm. Kohlensäure und 0,186 Grm. Wasser.

			Berechnet.
Kohlenstoff	65,19	6	65,45
Wasserstoff	9,46	5	9,09
Stickstoff	25,35	1	25,46.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 91.

**) Ebendas. Bd. LIX, S. 15.

***) Wir fanden, im Widerspruche mit Pelouze's Beobachtungen, dass das Cyanäthyl ziemlich löslich in Wasser ist; wenn aber die Lösung mit Kochsalz gesättigt wird, so scheidet es sich unverändert ab *und schwimmt auf der Oberfläche*.

Zur Lösung der oben angeregten Frage wurde dieses Cyanäthyl tropfenweise zu einer mässig concentrirten, heissen Lösung von Aetzkali gebracht und das Destillationsproduct in die Retorte zurückgegossen, so lange es einen Geruch zeigte. Während dieser Operation entwickelte sich eine ziemlich beträchtliche Menge Ammoniak. Der alkalische Rückstand gab beim Destilliren mit Schwefelsäure eine saure Flüssigkeit, die, als sie mit kohlensaurem Silberoxyd, Baryt oder Bleioxyd gesättigt wurde, entsprechende Salze dieser Basen gab. Vorher hatten wir uns durch sorgfältigen Versuch zur Genüge überzeugt, dass keine Ameisensäure in der sauren Lösung vorhanden war.

Das Silbersalz krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in kleinen nadelförmigen Prismen. Es ist wenig löslich in Wasser; die Lösung wird beim Sieden schwarz. Die über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrockneten Krystalle hatten die Zusammensetzung des metacetonsauren Silberoxydes.

I. 0,211 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,153 Grm. Kohlensäure und 0,055 Grm. Wasser.

II. 0,167 Grm. gaben bei vorsichtigem Glühen 0,100 Grm. metallisches Silber.

			Berechnet.
Kohlenstoff	19,77	6	19,90
Wasserstoff	2,89	5	2,76
Sauerstoff	13,06	3	13,27
Silberoxyd	64,28	1	64,07
	100,00	15	100,00.

Das Barytsalz ist leicht in Wasser löslich; wurde die Auflösung dieses Salzes zur Trockne verdampft und der Rückstand längere Zeit bei 100° getrocknet, so erhielten wir folgende Zahlen:

I. 0,339 Grm. gaben 0,311 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser.

II. 0,258 Grm. gaben 0,211 Grm. schwefelsauren Baryt.

Kohlenstoff	24,98	6	25,46
Wasserstoff	3,79	5	3,53
Sauerstoff	17,58	3	16,99
Baryt	53,65	1	54,02
	100,00		100,00.

Die Bleiverbindung hat den süssen Geschmack des essigsauren Bleioxydes; sie scheint nicht zu krystallisiren und trocknet zu einer amorphen Salzmasse ein. Eine bei 100° und im luft-

leeren Raume getrocknete Menge gab genau die Menge Bleioxyd, welche der Formel:

$$Pb\,O + C_6\,H_5\,O_3$$

entsprach, nämlich:

0,446 Grm. gaben 0,282 Grm. Bleioxyd und 0,021 Grm. metallisches Blei, was 63,40 p. C. anstatt 63,19 p. C. entspricht.

Diesen Analysen zufolge kann kein Zweifel übrig bleiben, dass das saure Product der Einwirkung des Aetzkali's auf Cyanäthyl Metacetonsäure sei. Dasselbe Resultat entsteht durch verdünnte Schwefelsäure (1 Theil Säure auf 2 Theile Wasser). Das mit dem sauren Destillationsproducte dargestellte Silbersalz hat die oben beschriebenen Eigenschaften, und eine Bestimmung des Silberoxydes gab folgende Resultate:

I. 0,150 Grm. gaben beim Glühen 0,090 Grm. metallisches Silber, entsprechend 64,30 p. C. Silberoxyd; die Berechnung verlangt 64,07 p. C.

Diese Zersetzungsart des Cyanäthyls ist völlig der des Benzoënitrils und Valeronitrils analog. Wenn daher Metacetonsäure als Aethyl-Oxalsäure betrachtet wird, mit der Formel $C_4\,H_5, C_2\,O_3$, so kann die Zersetzung durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5\,Cy \\ K\,O \\ 3\,H\,O \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} K\,O + C_4\,H_5\,C_2\,O_3 \\ N\,H_3. \end{matrix}\right.$$

Diese Annahme wird um so einleuchtender erscheinen, wenn es uns in der Zukunft gelingen wird, Cyanäthyl aus dem metacetonsauren Ammoniak darzustellen.

Wenn man aber im Gegentheile Metacetonsäure als ein Oxyd des Radicales $C_6\,H_5$ betrachtet, so muss man annehmen, dass während des Oxydationsprocesses zwei Atome Kohlenstoff des Cyans sich mit dem Aethyl verbinden, um das neue Radical, Metacetyl, zu bilden. Eine solche Annahme wird aber höchst unwahrscheinlich sein, da sie durchaus keine Analogie hat; wir geben daher unserer erstern den Vorzug, weil sie einfacher ist und vollständig sich mit der bekannten Umwandlung des Cyans und Wassers in Oxalsäure und Ammoniak verträgt, und weil der Eine von uns, als er Baldriansäure der Einwirkung eines galvanischen Stromes unterwarf, dieselbe sich in Kohlensäure und

Kohlenwasserstoff $C_8 H_9$ umwandeln sah; wir betrachten daher diese Thatsache als Stütze unserer Ansicht, dass die in Rede stehende Säure eine Verbindung dieses Kohlenwasserstoffes mit Oxalsäure sei.

Die vorstehenden Beobachtungen tragen dazu bei, unsere Hypothesen über die organischen Radicale im höchsten Grade zu vereinfachen, da dadurch die Nothwendigkeit entfernt wird, in jeder Säure, die einem Alkohol angehört, ein specifisches Radical anzunehmen. Die Reihen der Radicale, welche durch Hinzufügen eines oder mehrerer Aequivalente dieses Kohlenwasserstoffes $C_2 H_2$ zu einem Aequivalent Wasserstoff, nämlich $C_2 H_3$, $C_4 H_5$ u. s. w., entstehen, diese Oxydhydrate, aus welchen sich die Alkohole bilden, sind völlig übereinstimmend mit unserer Ansicht über die davon abgeleiteten Säuren, verbunden mit Oxalsäure. Man mag sich vorstellen, dass der Sauerstoff bei der Umwandlung des Alkohols oder Aethyloxydes in Essigsäure seine Einwirkung zuerst auf das Aequivalent des Kohlenwasserstoffes $C_2 H_2$ äussert, welches allein Aethyl vom Methyl unterscheidet, und dass die weitern Oxydationsproducte dieser Substanz das zurückbleibende Radical in gepaarte Verbindungen aufnehmen; es geschieht dieses bei der Bildung des Aldehyds und der Essigsäure nach folgenden Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ 2\,O \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_2 H_3, C_2 H O_2 \\ H O \end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ 3\,O \end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix} C_2 H_3, C_2 O_2 \\ 2\,H O. \end{matrix}\right.$$

Es kann ferner nicht in Abrede gestellt werden, dass unsere Ansichten hinsichtlich der Function der zusammengesetzten Radicale durch diese Betrachtungen sehr erweitert worden sind. Wenn wir finden, dass Methyl und Aethyl, gleich den elektro-positiven unorganischen Elementen, die Eigenschaft haben, sich mit elektronegativen, nicht metallischen Körpern zu verbinden, so liefert ihre Eigenschaft, sich mit Oxalsäure, Unterschwefelsäure und mit andern, selbst neutralen Substanzen verbinden zu können und gepaarte Verbindungen zu erzeugen, eine so ausgedehnte Reihe von Eigenschaften, als wir nirgends bei der beschränkten Verbindungskraft unorganischer Körper finden.

Es ist wahrscheinlich, dass die Natur, indem sie mit wenigen *Elementen* so mannigfache Verbindungen erzeugt, sich dieser

Radicale bedient, um auf die angenommene einfache Weise ihre grössten Werke zu vollbringen.

XL.

Analysen der Asche von rohem braunem Zucker und der Melasse.

Von

Thomas Richardson.

(Philosoph. Magaz. November 1847, p. 336.)

Bei einigen Untersuchungen, die ich bei Bereitung eines künstlichen Düngers für das Zuckerrohr anzustellen Gelegenheit hatte, erkannte ich die Nothwendigkeit, die Zusammensetzung der Asche des gewöhnlichen braunen Zuckers und der Melasse zu wissen. Zu diesem Zwecke stellte ich folgende Untersuchungen an:

I. Roher brauner Zucker.

206,48 Gran der Substanz in ihrem gewöhnlichen Zustande liessen beim Verbrennen 2,74 Gr. oder 1,33 p. C. Asche.

143,05 Gr. Asche gaben 18,16 Gr. Kieselerde und 4,75 Kohlensäure.

28,61 Gr. Asche gaben 8,43 Gr. schwefelsauren Baryt, entsprechend 2,89 Gr. Schwefelsäure.

28,61 Gr. Asche gaben 0,19 Gr. Kupferoxyd.

28,61 Gr. Asche gaben 1,95 Gr. Eisenoxyd.

28,61 Gr. Asche gaben 7,00 Gr. kohlensauren Kalk, entsprechend 3,92 Gr. Kalk.

28,61 Gr. Asche gaben 7,81 pyrophosphorsaure Talkerde, entsprechend 2,86 Talkerde.

16,12 Gr. Asche gaben 7,36 Chlorsilber, entsprechend 1,96 Chlor.

28,61 Gr. Asche gaben 14,50 Gr. Chloralkalien, welche 33,88 Gr. Kaliumplatinchlorid lieferten, entsprechend 10,34 Gr. Chlorkalium = 6,53 Gr. Kali. Die zurückbleibenden 4,16 Gr. Chlornatrium entsprechen 2,20 Gr. Natron. Die Asche enthielt ausserdem eine Spur von Mangan.

Das Resultat der Analyse war:

Kali	22,84
Natron	7,69
Kalk	13,69
Talkerde	10,00
Eisenoxyd	6,11
Kupferoxyd	0,66
Manganoxydul	Spur
Schwefelsäure	10,12
Kieselsäure	12,68
Kohlensäure	2,32
Chlor	12,20
	98,31.

Lässt man die Kohlensäure hinweg und verbindet man das Chlor mit dem Natrium und Kalium, so erhalten wir 100 Theile folgendermaassen zusammengesetzt:

Kali	19,42
Kalk	14,67
Talkerde	10,72
Eisenoxyd	6,55
Manganoxydul	Spur
Kupferoxyd	0,71
Chlorkalium	8,03
Chlornatrium	15,46
Schwefelsäure	10,85
Kieselsäure	13,59
	100,00.

II. Melasse.

Das Einäschern der aufgeblähten kohligen Masse, welche beim Verkohlen der Melasse zurückbleibt, bietet grosse Schwierigkeit dar. Ein Theil des Eisenoxydes und der Schwefelsäure wird dabei zersetzt; daher rührt der Ueberschuss bei der Analyse; diese Substanzen wurden für sich zweimal sorgfältigst bestimmt.

477,77 Gran liessen 17,21 Gr. Asche, entsprechend 3,60 p. C.

64,27 Gr. Asche gaben 6,46 Gr. Kohlensäure.

64,27 Gr. Asche gaben 8,65 Gr. Kohle, welche 0,55 Gr. Eisenoxyd und 0,26 Gr. Kalk enthielt.

64,27 Gr. Asche gaben 1,02 Gr. Kieselerde.

21,423 Gr. Asche gaben 0,28 Gr. Eisenoxyd.

21,423 Gr. Asche gaben 3,83 Gr. kohlensauren Kalk, entsprechend 2,14 Gr. Kalk.

21,423 Gr. Asche gaben 5,34 Gr. pyrophosphorsaure Talkerde, entsprechend 1,95 Gr. Talkerde.

21,423 Gr. Asche gaben 14,91 Gr. Chloralkalien, welche 32,88 Gr. Kaliumplatinchlorid geben. Diese Menge entsprach 10,34 Gr. Chlorkalium und durch Abzug 4,57 Chlornatrium, entsprechend 6,53 Kali und 2,42 Natron.

12,62 Gr. Asche gaben 2,38 Gr. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,818 Gr. Schwefelsäure.

18,405 Gr. Asche gaben 9,92 Gr. Chlorsilber, entsprechend 2,453 Gr. Chlor.

Ausserdem enthielt die Asche Spuren von Kupferoxyd und Manganoxydul.

Beim Zusammenstellen dieser Resultate erhalten wir folgende Zusammensetzung:

Kali	30,50
Natron	11,30
Kalk	10,42
Talkerde	9,13
Eisenoxyd	2,15
Kupferoxyd, Manganoxydul	Spuren
Schwefelsäure	6,48
Chlor	13,33
Kohlensäure	10,04
Kieselerde	1,58
Kohle	11,78
	106,71.

Lassen wir die Kohle und Kohlensäure hinweg und verbinden das Chlor wie bei der vorhergehenden Analyse, so haben wir folgende Zusammensetzung:

Kali	36,23
Kalk	12,72
Talkerde	11,14
Eisenoxyd	2,62
Kupferoxyd, Manganoxydul	Spuren
Chlorkalium	1,58
Chlornatrium	25,87
Schwefelsäure	7,91
Kieselerde	1,93
	100,00.

Melasse und Zucker waren aus derselben Siederei und stammten von demselben Zuckerrohre her.

XLI.

Analysen der Asche des Orangenbaumes (*Citrus Aurantium*).

Von

Thomas Rowney und ***Henry Blow.***

(Philos. Mag. October 1847, *p.* 271.*)*

Das Material zu den nachstehenden Analysen verdanken wir der Güte des Herrn Da Cumaru, welcher uns dasselbe von seinen Pflanzungen auf der Insel St. Michael übersandte. Die Analysen selbst wurden unter der Aufsicht des Hrn. Dr. Hofmann ausgeführt.

Die Aschen zu diesen Analysen wurden durch Glühen der verschiedenen Theile der Pflanze in einem geneigten, offenen Tiegel, bis alle Kohle verbrannt war, dargestellt *). Die so erhaltenen Aschen mischte man mit einer geringen Menge Quecksilberoxyd und glühte sie ein zweites Mal in einem Platingefäss über der Spirituslampe, um die schwefelsauren Salze wiederherzustellen, welche durch den eben beschriebenen Process zu schwefligsauren reducirt worden waren.

Dieselbe Menge Asche diente zur Bestimmung des Kali's und Natrons, der Schwefel- und Phosphorsäure, des phosphorsauren Eisenoxydes, des Kalkes und der Talkerde, der Kieselsäure und des zufälligen Sandes und der Kohle. Zu diesem Behufe wurde die chlorwasserstoffsaure Lösung zur Trockne verdampft, gelinde geglüht und mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogen. Die erhaltene Lösung wurde in verschiedene Theile getheilt. Die erste Portion diente zur Bestimmung des Kali's und Natrons.

Zu diesem Zwecke wurden die Säuren, Kalk, Talkerde u. s. w. durch Barytwasser entfernt, der überschüssige Baryt durch kohlensaures Ammoniak und die Ammoniaksalze durch gelindes Glühen weggeschafft. Der aus Kali und Natron bestehende Rück-

*) Zur Darstellung der Asche der Früchte wurden die Orangen in Scheiben geschnitten und nach dem Hinwegnehmen der Kerne im Sandbade in einer bedeckten Porcellanschale getrocknet und darauf im Tiegel verbrannt.

stand wurde theils getrennt mittelst Platinchlorid (bei den Aschenanalysen der Wurzel und der Kerne), theils durch indirecte Analyse, durch Verwandeln der Chlormetalle in schwefelsaure Salze, Wägen derselben und Bestimmen der Schwefelsäuremenge durch Chlorbaryum erhalten (Analysen des Stammes, der Blätter und Früchte).

Der zweite Theil diente zur Bestimmung der Schwefel- und Phosphorsäure; erstere wurde als schwefelsaurer Baryt, letztere durch Neutralisiren des Filtrates und Fällen der Phosphorsäure durch Eisenchlorid und essigsaures Kali bestimmt. Der Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, eine hinreichende Menge Weinsäure zugesetzt und die Phosphorsäure durch Fällen mit Ammoniak, Chlorammonium und schwefelsaurer Talkerde als pyrophosphorsaures Salz bestimmt. Der letztere Niederschlag, welcher häufig Eisen enthält, wurde abermals in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach Zusatz von Weinsäure wieder durch Ammoniak gefällt.

Ein dritter Theil diente zur Bestimmung des phosphorsauren Eisens, des Kalkes und der Talkerde. Zu diesem Behufe wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, etwas essigsaures Kali hinzugefügt und die Auflösung stark mit Essigsäure angesäuert, um den phosphorsauren Kalk aufgelöst zu erhalten, der möglicherweise gefällt werden könnte. Beim Erwärmen setzte sich das phosphorsaure Eisenoxyd ab, aus welchem das Eisenoxyd nach der Formel:

$$2\,Fe_2\,O_3 + 3\,PO_5$$

berechnet wurde. Aus dem Filtrat wurde Kalk und Talkerde wie gewöhnlich bestimmt; Chlor und Kohlensäure aber in besonderen Mengen der Asche. Auf diese Weise erhielten wir folgende Zahlen:

	Wurzeln.		Stamm.		Blätter.		Früchte.		Kerne.	
	I. Gr.	II. Gr.	I. Gr.	II. Gr.	I. Gr.	II. Gr.	I. Gr.	II. Gr.	I. Gr.	II. Gr.
Quantität der zur Gesammtanalyse angewandten Asche	2,9360	3,07	3,5800 3,2350 4,6265	3,277	4,3040	4,653	3,7490	3,5415	1,3620	2,344
Menge der chlorwasserstoffsauren Lösung	164,634	154,059	229,956 222,683	139,376	202,696	171,503	207,520	169,273	171,100	181,45
Salzsaure Lösung zu den Alkalien	21,320	33,05	23,226	22,94	28,913	20,422	20,716	23,868	41,190	39,948
Salzsaure Lösung zu der Phosphor- und Schwefelsäure	24,989	35,442	39,393 27,456	25,99 16,18	23,616	22,574	33,013	18,22	25,630	34,288
Salzsaure Lösung zum Kalk, zur Talkerde u. s. w.	31,959 25,686	39,155	38,506 36,693	26,331 25,827	22,830 21,550	24,324	27,356 21,716	22,568	23,945	27,391
Menge der angewandten Asche zur Chlorbestimmung	1,4955	1,2235	1,1060	1,291	2,1230	1,927	1,9825	1,4595	0,8270	0,6255
Menge der angewandten Asche zur Kohlensäurebestimmung	0,8400		0,884		1,5330	1,619	1,7660	1,5275	0,585	
Menge der bei 100° getrockneten Pflanze zur Bestimmung der Aschenmenge	1,7175		1,1280		1,9892		3,5450		3,7825	
Kieselerde	0,0405	0,0445	0,0330	0,04375	0,1580	0,176	0,0115	0,0135	0,0140	0,0225
Sand und Kohle	0,0125	0,0195	0,0120	0,007	0,0105	0,010	0,0635	0,0575	0,0785	0,1325
Chlorkalium und Natrium	0,8185	0,846							0,7913	
Kaliumplatinchlorid	1,9089								2,4861	4,294
Chlornatrium	0,2355	0,242							0,0321	0,052
Schwefelsaure Alkalien			0,7772	0,784	1,4091	1,511	2,8349	2,7127		
Die in den schwefelsauren Alkalien enthaltene Schwefelsäure			0,3772	0,379	0,6863	0,739	1,3914	1,333		
Schwefelsaurer Baryt	0,3946	0,42	0,3677	0,362	0,4205	0,471	0,3143	0,3028	0,1769	0,306

	Wurzeln.		Stamm.		Blätter.		Früchte.		Kerne.	
	I. Gr.	II. Gr.	I. Gr.	II. Gr.	I. Gr.	II. Gr.	I. Gr.	II. Gr.	I. Gr.	II. Gr.
Pyrophosphorsaure Talkerde zur Phosphorsäurebestimmung	0,5007	0,53	0,7244	0,73	0,1673	0,19	0,5060	0,483	0,4372	0,7546
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,0566	0,588	0,0358	0,0375	0,0355	0,0493	0,0303	0,03	0,0214	0,0397
Kohlensaurer Kalk	2,1059	2,21	3,7565	2,69	3,3296	3,61	1,2858	1,191	0,4037	0,697
Pyrophosphorsaure Talkerde zur Talkerdebestimmung	0,4454	0,47	0,6675	0,469	0,5282	0,547	0,6545	0,59	0,2929	0,4809
Chlorsilber	0,0370	0,0275	0,0055	0,008	0,2640	0,245	0,1425	0,111	0,0160	0,0105
Kohlensäure	0,1600		0,146		0,3560	0,372	0,3600	0,3090	0,04	
Aschenrückstand beim Glühen	0,770		0,0310		0,2732		0,1400		0,1250	

Diese Zahlen entsprechen folgenden procentischen Zusammensetzungen:

Aschenanalysen der Wurzel.

Direct gefundene Zusammensetzung.

Hundert Theile Wurzel gaben Aschenrückstand 4,48.

	I.	II.	Im Mittel.
Kali	12,54	12,40	12,47
Natron	3,72	3,57	3,64
Kalk	40,16	40,31	40,23
Talkerde	5,55	5,60	5,57
Eisenoxyd	0,83	0,82	0,83
Chlornatrium	1,01	0,91	0,95
Phosphorsäure	10,80	10,93	10,86
Schwefelsäure	4,61	4,76	4,68
Kieselerde	1,38	1,45	1,42
Kohlensäure	19,04	19,04	19,04
Sand und Kohle	0,42	0,63	0,53
	100,06	100,42	100,22.

Procentische Zusammensetzung der Asche nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile, der Kohlensäure, des Sandes und der Kohle.

Kali	15,43
Natron	4,52
Kalk	49,89
Talkerde	6,91
Eisenoxyd	1,02
Chlornatrium	1,18
Phosphorsäure	13,47
Schwefelsäure	5,78
Kieselsäure	1,75
	99,95.

Aschenanalysen des Stammes.

Hundert Theile des Stammes liessen Asche 2,74.

	I.	II.	Im Mittel.
Kali	9,66	9,73	9,69
Natron	2,61	2,47	2,54
Kalk	45,46	45,96	45,71
Talkerde	5,28	5,24	5,26
Eisenoxyd	0,48	0,48	0,48
Chlornatrium	0,19	0,24	0,21
Phosphorsäure	14,18	14,17	14,17
Schwefelsäure	3,90	3,79	3,84
Kieselerde	0,92	1,14	1,03
Kohlensäure	16,51	16,50	16,50
Sand und Kohle	0,33	0,21	0,27
	99,52	99,93	99,70.

Kali	11,69
Natron	3,07
Kalk	55,13
Talkerde	6,34
Eisenoxyd	0,57
Chlornatrium	0,25
Phosphorsäure	17,09
Schwefelsäure	4,64
Kieselerde	1,22
	100,00.

Aschenanalysen der Blätter.

Hundert Theile Blätter liessen Aschenrückstand 13,73.

	I.	II.	Im Mittel.
Kali	12,87	12,48	12,67
Natron	1,22	1,38	1,30
Kalk	43,32	43,44	43,38
Talkerde	4,49	4,30	4,39
Eisenoxyd	0,36	0,44	0,40
Chlornatrium	5,08	5,17	5,12
Phosphorsäure	2,46	2,58	2,52
Schwefelsäure	3,35	3,47	3,41
Kieselsäure	3,67	3,78	3,72
Kohlensäure	23,22	22,97	23,09
Sand und Kohle	0,24	0,21	0,23
	100,28	100,22	100,23.

Kali	16,51
Natron	1,68
Kalk	56,38
Talkerde	5,72
Eisenoxyd	0,52
Chlornatrium	6,66
Phosphorsäure	3,27
Schwefelsäure	4,43
Kieselsäure	4,83
	100,00.

Aschenanalysen der Früchte.

Hundert Theile Früchte liessen Aschenrückstand 3,94.

	I.	II.	Im Mittel.
Kali	28,21	28,32	28,26
Natron	8,73	8,99	8,86
Kalk	19,20	18,83	19,02
Talkerde	6,39	6,14	6,26
Eisenoxyd	0,35	0,36	0,35
Chlornatrium	2,93	3,09	3,02
Phosphorsäure	8,55	8,64	8,59
Schwefelsäure	2,88	2,93	2,90
Kieselerde	0,31	0,38	0,34
Kohlensäure	20,38	20,22	20,30
Sand und Kohle	1,69	1,62	1,65
	99,62	99,52	99,55.

Kali	36,42
Natron	11,42
Kalk	24,52
Talkerde	8,06
Eisenoxyd	0,46
Chlornatrium	3,87
Phosphorsäure	11,07
Schwefelsäure	3,74
Kieselerde	0,44
	100,00.

Aschenanalysen der Kerne.

Hundert Theile Kerne liessen Aschenrückstand 3,30.

	I.	II.	Im Mittel.
Kali	35,22	35,29	35,26
Natron	0,77	0,84	0,81
Kalk	16,59	16,65	16,62
Talkerde	7,87	7,51	7,69
Eisenoxyd	0,68	0,72	0,70
Chlornatrium	0,77	0,67	0,72
Phosphorsäure	20,33	20,39	20,36
Schwefelsäure	4,46	4,48	4,47
Kieselerde	1,02	0,96	0,99
Kohlensäure	6,83	6,83	6,83
Sand und Kohle	5,76	5,78	5,77
	100,30	100,12	100,22.

Kali	40,28
Natron	0,92
Kalk	18,97
Talkerde	8,74
Eisenoxyd	0,80
Chlornatrium	0,82
Phosphorsäure	23,24
Schwefelsäure	5,10
Kieselerde	1,13
	100,00.

Die vorstehenden Analysen liefern einen neuen Beweis für die Richtigkeit der zuerst von de Saussure beobachteten Thatsache, dass nämlich die grösste Menge der mineralischen Bestandtheile in denjenigen Theilen der Pflanze enthalten ist, welche bei dem Assimilationsprocesse am meisten thätig zu sein scheinen. Während der Aschenrückstand bei den Wurzeln, dem Stamme, den Früchten und Kernen nicht über 3 bis 4 p. C. beträgt, so lassen hingegen die Blätter nicht weniger als 13 p. C. fester Bestandtheile beim Glühen.

Wenn wir die Zusammensetzung dieser verschiedenen Aschen betrachten, so finden wir die grösste Kohlensäuremenge in den Aschen der Wurzeln, des Stammes und der Früchte; es folgt dar-

aus, dass nicht nur die Früchte, sondern auch Wurzeln und Stamm eine reichliche Menge organischer Säuren enthalten.

Der Zusammensetzung der Aschen der Wurzeln, der Blätter und des Stammes zufolge gehört der Orangenbaum entschieden zu den Kalkpflanzen. In diesen drei Aschen beträgt die Gesammtmenge des Kalkes und der Talkerde mehr als sämmtliche übrigen Bestandtheile. Bei den Aschen der Früchte und Kerne ferner sind die Alkalien überwiegend. Die Menge der Phosphorsäure (23,42) in der Asche der Samen ist beträchtlich, doch viel geringer als die Quantitäten (34,81 und 42,02), welche Souchay bei der Analyse der Citronenkerne *(Citrus medica)* und Quittenkerne *(Pyrus Cydonia)* erhielt. Die Zusammensetzung der Orangenkernasche ist übrigens den zuletzt erwähnten sehr analog, wovon man sich überzeugen kann, wenn man die Analysen beider vergleicht.

XLII.

Ueber das Aequivalent des Selens und der selenigen Säure.

Von

F. Sack.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI, p. 119.)

Da ich einige Zweifel hinsichtlich des Atomgewichts des Selens hegte, liess ich mir von Prag eine Quantität Selen kommen, in welchem ich ausser Tellur noch Schwefel und schwefelsauren Kalk fand, so dass es gereinigt werden musste. Zu diesem Zwecke wurde es in Salpetersäure gelöst, abgedampft und der Rückstand sublimirt; auf diese Weise trennt man ihn von telluriger Säure und schwefelsaurem Kalk. Die Säure wurde wieder in Wasser gelöst, filtrirt und darauf in der Wärme mit zweifachschwefligsaurem Ammoniak unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure behandelt; das so erhaltene Selen wurde als rein betrachtet. Seine Auflösung in Salpetersäure liess beim Abdampfen keinen Rückstand, und nachdem sie neutralisirt worden war, entstand *auf Zusatz von Barytsalzen* ein in schwachen Säuren und selbst

in Essigsäure löslicher Niederschlag — sicheres Kennzeichen für die Abwesenheit der Schwefelsäure. Dieser Versuch lässt sich mit der sublimirten selenigen Säure nicht anstellen, weil nach Fischer's Beobachtung, die auch von mir bestätigt wurde, dieselbe stets Selensäure enthält und mit Barytsalzen einen in Säuren unlöslichen Niederschlag erzeugt. Damit der Versuch gelinge, nimmt man die salpetersaure Lösung des reinen Selens oder, was noch besser ist, den bei sehr gelindem Abdampfen zurückbleibenden Rückstand; die Säure krystallisirt dann auf dem Boden der Retorte, ohne dass sich nur eine Spur sublimirte.

Herr Professor Mitscherlich hatte die Güte, mir eine hinreichende Menge fast absolut reines Selen zukommen zu lassen; der Vorsicht wegen wurde es jedoch derselben Behandlung wie das böhmische Selen unterworfen.

Das so dargestellte Selen wird bei 200° weich und schmilzt bei 250°; bei 200° hört es auf, an die Kugel des Thermometers anzuhängen, wird bei 155° an dem Rande des Gefässes fest und gesteht völlig bei 150°. Daraus lässt sich schliessen, dass sein Schmelzpunct bei 200° und der Punct des Erstarrens bei 150° liegt. Da jedoch der letztere nicht mit Genauigkeit bestimmt werden kann, weil das Selen längere Zeit teigig bleibt, so ist anzunehmen, dass sein Erstarrungspunct wie sein Schmelzpunct bei 200° liegt und dass er durch den Augenblick repräsentirt wird, in welchem das geschmolzene Selen nicht mehr an die hineingetauchte Thermometerkugel anhaftet.

Es wollte mir nicht gelingen, Selen aus Retorten von französischem Glase zu destilliren, weil dieselben sich erweichen, ehe das Selen völlig in's Sieden geräth; die Operation geht aber leicht in Retorten aus böhmischem Glas vor sich; man kann annehmen, dass der Siedepunct des Selens wahrscheinlich höher als 700°, die bis heutzutage angenommene Zahl, liegt.

Zur Bestimmung des Aequivalents des Selens verfuhr ich auf die verschiedensten Weisen, um so viel als möglich alle Fehlerquellen zu vermeiden, die so schwierig umgangen werden können, wenn man mit einer und derselben Verbindung operirt.

Um die erhaltenen Resultate so viel als möglich zu controliren, wurde das Selen in selenige Säure, dann die freie und die mit Basen verbundene selenige Säure in Selen umgewandelt; ferner wurden einige selenigsaure Salze analysirt. Zuerst ver-

suchte ich, jedoch umsonst, das Selen zu oxydiren, indem ich dasselbe in einem Strom trockner Luft erhitzte; es entzündete sich aber nicht. Im Sauerstoffstrome brennt es im Gegentheile mit einer schönen blauen Flamme; doch ist es unmöglich, auf diese Weise die Zusammensetzung der selenigen Säure zu bestimmen, weil sie fortwährend Dämpfe von nicht verbranntem Selen mit sich fortreisst. In der Hoffnung, den Zweck mit condensirtem Sauerstoff zu erreichen, wendete ich Stickstoffoxydul, aber ohne allen Erfolg, an; das Selen kann in diesem Gas, eben so wie in Kohlensäure, sublimirt werden, woraus folgt, dass dieses Metalloïd weniger Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Stickstoff hat; dasselbe beweist auch die Einwirkung des salpetersauren Ammoniaks, welches in der Wärme die selenigsauren Salze reducirt und das Selen frei macht. Durch diese Eigenschaft ähnelt das Selen den edlen Metallen, welcher sich auch seine leichte Fällung durch Eisen und durch Zink anschliesst; letztere Eigenschaft ist jedoch weniger wichtig als die erstere, da dieselbe den beiden Metallen der Arsenikgruppe, so wie dem Tellur, zukommt, welches letztere den Uebergang von der Sauerstoffgruppe zur Arsenikgruppe macht.

Da übrigens die niedrigere Sauerstoffsäure des Selens in der Wärme ohne Zersetzung flüchtig ist, während sich die höhere unter gleichen Umständen zersetzt und diese Eigenschaften auch den Sauerstoffsäuren der Arsenikgruppe zukommen, so kann man die engste Verwandtschaft dieser Gruppe mit der Sauerstoffgruppe nicht verkennen; bekanntlich stellte auch Berzelius das Selen und das Tellur an die Spitze der elektro-negativen Metalle, unmittelbar vor das Arsenik und Antimon, die sich durch andere Eigenschaften den beiden Metalloïden der Stickstoffgruppe, dem Phosphor und dem Stickstoff, nähern.

Weil ich das Selen auf directem Wege nicht oxydiren konnte, nahm ich zur Salpetersäure meine Zuflucht, die mir folgende Resultate gab:

I. 59,500 Grm. Selen gaben 83,300 Grm. selenige Säure, woraus für das Aequivalent des Selens die Zahl 500,00 folgt.

II. 60,250 Grm. Selen gaben 84,050 Grm. selenige Säure, woraus für das Aequivalent des Selens die Zahl 506,30 folgt.

III. 42,100 Grm. Selen gaben 59,300 Grm. selenige Säure, woraus für das Aequivalent des Selens die Zahl 489,52 folgt.

Der Analyse zufolge enthält die selenige Säure in hundert Theilen:

Selen	70,99
Sauerstoff	29,01
	100,00.

Ich habe nicht die mittlere Zahl der drei Operationen genommen, da die durch die beiden ersten erhaltene selenige Säure durch den Geruch Spuren von Salpetersäure verrieth, weshalb sie eine zu hohe Zahl geben mussten, was auch wirklich der Fall war. Nur der dritte Versuch gab hinlänglich reine selenige Säure, um auf directem Wege für das Selen dasselbe Aequivalent zu finden, welches man auf anderem Wege fand, wie wir sogleich sehen werden.

Umsonst versuchte ich, das in selenige Säure umgewandelte Selen als selenigsauren Baryt zu bestimmen, nachdem seine Auflösung in Salpetersäure oder in Königswasser genau mit Natron oder Aetzammoniak gesättigt worden war. In dem einen, wie in dem anderen Falle, und wie gross auch der Ueberschuss des zum Fällen angewendeten salpetersauren Baryts sein mochte, blieb in der Auflösung, selbst bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, eine so grosse Menge seleniger Säure aufgelöst, dass ihre Bestimmung nicht genau sein konnte. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich unter diesen Umständen lösliche doppelt-selenigsaure Salze bilden, was speciell bei Gegenwart von Ammoniak der Fall ist, da man selenigsauren Baryt in Ammoniaksalzen lösen kann, wenn letztere in hinreichender Menge angewendet werden. Jedoch ist es auch möglich, dass gewisse selenigsaure mehrbasische Salze der Alkalien durch Barytsalze bei Gegenwart von Wasser nicht zersetzt werden; jedenfalls steht es aber fest, dass mit den Barytsalzen den selenigsauren Alkalien nicht alle Säure entzogen werden kann.

Ferner versuchte ich, gehörig trockene selenige Säure durch zweifach-schwefligsaures Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure in Selen umzuwandeln.

I.	0,6800	Grm.	selenige	Säure	gaben	0,4828 Selen.
II.	3,5227	„	„	„	„	2,5047 „
III.	4,4870	„	„	„	„	3,1930 „

In hundert Theilen:

	I.	II.	III.	Im Mittel.
Selen	71,00	71,00	71,16	71,05
Sauerstoff	29,00	29,00	28,84	28,95
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Mit Hülfe dieser Zahlen erhält man folgende Aequivalente für das Selen:

I.	II.	III.	Im Mittel.
489,64	488,00	493,50	490,38.

Zur Controle dieses Aequivalentes wurde selenigsaurer Baryt mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak und mit Chlorwasserstoffsäure behandelt; er wurde dadurch in schwefelsauren Baryt und in Selen verwandelt. Die durch das Experiment gefundenen Zahlen, mit den berechneten verglichen, wobei das Aequivalent des Selens zu 490,38 angenommen wurde, lieferten fast ganz gleiche Resultate:

I. 0,8803 Grm. selenigsaurer Baryt gaben 1,0311 Grm. Selen und schwefelsauren Baryt, was bei der Berechnung 1,0410 Grm. giebt.

II. 0,8172 Grm. selenigsaurer Baryt gaben 0,9497 Grm. Selen und schwefelsauren Baryt, was bei der Berechnung 0,9663 Grm. giebt.

III. 2,9236 Grm. selenigsaurer Baryt gaben 3,500 Grm. Selen und schwefelsauren Baryt, was bei der Berechnung 3,4573 Grm. giebt.

Die Analyse des Rückstandes vom Versuche Nro. II gab 0,7180 Grm. schwefelsauren Baryt, während die Berechnung 0,7228 Grm. giebt; ich kann jedoch versichern, dass aller Baryt als schwefelsaurer vorhanden und von dieser Seite überhaupt kein Irrthum möglich war.

Bei den Versuchen Nro. I und II wurde etwas weniger Substanz gefunden, als man nach der Berechnung hätte finden müssen; es lag dieses daran, dass der Niederschlag nicht vollkommen von den Wänden des Gefässes losgemacht werden konnte. Ein Beweis ferner, dass diese Differenz nur in dieser mechanischen Ursache lag, war, dass in dem Maasse, als die Quantität des angewendeten selenigsauren Baryts zunahm, sich der kleine Fehler auf eine grössere Masse ausdehnte. Der Versuch Nro. III hätte deshalb, meiner Ueberzeugung nach, vollkommen *der Berechnung entsprechen* müssen, wenn ich nicht genöthigt

gewesen wäre, die Operation nach dem Zusatz des doppeltschwefligsauren Salzes auf einige Stunden zu verlassen; dabei hatten sich aber Spuren von unterschwefligsaurem Salz gebildet, die im Augenblicke, wo ich die Chlorwasserstoffsäure zu der heissen Flüssigkeit goss, Schwefel absetzten.

Andererseits versuchte ich vergeblich, ein bekanntes Gewicht von seleniger Säure durch Zink zu reduciren, weil das schwarze und sehr feine Pulver, welches gefällt wird, Zink enthält und dieses nun theilweise an die siedende Chlorwasserstoffsäure abgiebt. Wirft man den Niederschlag in käufliche Salpetersäure, so wandelt er sich augenblicklich in der Kälte, unter starker Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe, in selenige Säure und Zinkoxyd um, die sich auflösen, während ein weisses Pulver zu Boden fällt. Wenn man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, selbst in grossem Ueberschusse und in der Wärme, fällt, so erhält man einen Niederschlag, welcher stets reichlich selenige Säure enthält, so dass es unmöglich ist, auf diese Weise das Selenzink zu analysiren. Das schwarze Pulver, dessen Darstellungsart ich so eben angab, besteht aber zum grossen Theile aus dieser Verbindung.

Zur Bestätigung des gefundenen Aequivalents analysirte ich mehrere selenigsaure Salze. Zuerst wendete ich den selenigsauren Baryt an, der durch Fällen einer neutralen Lösung von salpetersaurem Baryt mit einer gleichfalls neutralen Lösung von selenigsaurem Natron dargestellt worden war. Das gut ausgesüsste Salz war in der Rothglühhitze getrocknet worden; man hat dabei mit der grössten Sorgfalt organische Substanzen zu vermeiden, von denen die geringste Spur eine theilweise Reduction bewirken würde.

I. 0,5573 Grm. mit überschüssiger Schwefelsäure geglühten selenigsauren Baryts gaben 0,4929 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,9942 Grm. selenigsaurer Baryt gaben 0,8797 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,2351 Grm. selenigsaurer Baryt gaben 0,2080 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,9747 Grm. selenigsaurer Baryt gaben 0,8621 Grm. schwefelsauren Baryt.

In hundert Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel.
Selenige Säure	41,97	41,93	41,93	41,96	41,95
Baryumoxyd	58,03	58,07	58,07	58,04	58,05
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es folgt daraus, dass das Aequivalent der selenigen Säure gleich 691,49 ist.

Ferner stellte ich selenigsaures Silberoxyd und selenigsaures Bleioxyd durch Fällen einer neutralen salpetersauren Silber- oder Bleilösung mit einer Auflösung von seleniger Säure dar.

Das selenigsaure Silberoxyd wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt und gab etwas zu wenig Chlorsilber, da ich für das Aequivalent der selenigen Säure sehr verschiedene Zahlen, die sich bis auf 720 steigerten, erhielt. Das Aequivalent stieg noch höher, als ich versuchte, ein Gemenge von selenigsaurem Silberoxyd und concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu glühen. Ich versuchte darauf reine concentrirte Schwefelsäure, welche einen vollkommen selenfreien Rückstand von schwefelsaurem Silberoxyd liess, der aber auch bei dem sorgfältigsten Glühen Spuren von metallischem Silber enthielt, welche das Aequivalent der selenigen Säure steigerten.

I. 0,7586 Grm. selenigsaures Silberoxyd gaben 0,6898 Grm. schwefelsaures Silberoxyd.

II. 1,1416 Grm. selenigsaures Silberoxyd gaben 1,0405 Grm. schwefelsaures Silberoxyd.

In hundert Theilen:

	I.	II.	Im Mittel.
Selenige Säure	32,42	32,25	32,335
Silberoxyd	67,58	67,75	67,665
	100,00	100,00	100,000.

Daraus folgt für das Aequivalent der selenigen Säure die Zahl 694,41.

Ferner wurde selenigsaures Bleioxyd mit Schwefelsäure im Ueberschusse zersetzt und stark geglüht. Der Rückstand der Operation gab, mit Chlorwasserstoff-Ammoniak erhitzt, von I geringe Spuren von Selen, für II waren sie ziemlich beträchtlich und für III sehr bedeutend. Durch Schwefelsäure war es mir unmöglich, sämmtliche selenige Säure aus dem selenigsauren Bleioxyd auszutreiben, was äusserst merkwürdig ist, da selenigsaurer Baryt von Schwefelsäure vollständig zersetzt wird.

I. 0,6770 Grm. selenigsaures Bleioxyd gaben 0,6170 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 1,1650 Grm. selenigsaures Bleioxyd gaben 1,0640 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

III. 1,4593 Grm. selenigsaures Bleioxyd gaben 1,3835 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

In hundert Theilen:

	I.	II.	III.	Mittel v. I u. II.
Selenige Säure	32,97	32,37	30,26	32,67
Bleioxyd	67,03	67,63	69,74	67,33
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Aequivalent der selenigen Säure ist demnach gleich 676,66.

Dieses Aequivalent ist augenscheinlich zu niedrig, was wie bei dem Vorgehenden in irgend einem Fehler zu suchen ist. Der Fehler ist aber nicht bedeutend genug, um sämmtliche Analysen zu verwerfen; deshalb gebe ich die procentische Zusammensetzung als richtig an.

Ich stellte darauf selenigsaures Natron durch schwaches Uebersättigen einer concentrirten Lösung seleniger Säure mit kohlensaurem Natron dar. Die bis zur Sirupsconsistenz abgedampfte Flüssigkeit wurde in den luftleeren Raum gebracht, wo sie bald krystallisirte. An der Oberfläche befanden sich prächtige Krystalle dieses Salzes, welche man sorgfältig von dem darunter befindlichen krystallinischen Breie trennte. Diese Krystalle wurden im Wasserbade bei 90° getrocknet, bis ihr Gewicht nicht mehr abnahm; sie waren dann ein wenig efflorescirt und leicht rosenroth gefärbt.

I. 1,4242 Grm. selenigsaures Natron verloren beim Glühen 0,4080; der mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure erhitzte Niederschlag gab 0,4688 Grm. reines Selen.

II. 0,3206 Grm. selenigsaures Natron verloren beim Glühen 0,1080 Grm., der mit Schwefelsäure geglühte Rückstand gab 0,2066 Grm. schwefelsaures Natron, was sich bei der Analyse als neutral erwies.

III. 1,5260 Grm. selenigsaures Natron, mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure erhitzt, gaben 0,7642 Grm. reines Selen.

In hundert Theilen:

	I.	II.	III.
Durch Glühen verflüchtigte selenige Säure	28,71	33,67	„
Selen im Rückstande	32,91 = SeO_2 46,31	„	„
Selen im nicht geglühten Salze	„	„	50,07 = SeO_2 70,47
Natron	„	28,22	„

Wenn man mittelst dieser analytischen Resultate von der Natronbestimmung des sehr genauen Versuches II ausgeht und die in dem Salz enthaltene Menge seleniger Säure auf 71,78 steigert, weil die durch III gefundene Zahl etwas zu niedrig und das Mittel von I und II augenscheinlich zu hoch ist, so findet man annähernd für die Zusammensetzung des analysirten Salzes in hundert Theilen:

Selenige Säure	71,78
Natron	28,22
	100,00.

Man sieht ferner, dass dieses Salz weder ein neutrales, noch ein zweifach-selenigsaures, sondern eine chemische Verbindung von einem Aequivalente eines jeden dieser Salze ist, die man sesquiselenigsaures nennen könnte, welche wir aber als ein zweifach-selenigsaures Salz betrachten können, da es das Neutralsalz desselben Alkali's zur Base hat.

Nach dieser Formel berechnet, ist die hunderttheilige Zusammensetzung dieses Salzes:

3 Aequivalente	seleniger Säure	2072,79	72,61
2 „	Natron	781,79	27,39
	Aequivalent des Salzes	2854,58	100,00.

Hierin liegt ein neuer Beweis für die Möglichkeit der Vereinigung saurer Salze mit neutralen zu Verbindungen, in welchen die ersteren die Rolle einer Säure und die letzteren die einer Base spielen, obgleich beide aus derselben Säure und demselben Oxyde zusammengesetzt sind. Der Verlust, welchen das Salz I und II beim Glühen erlitt, bewog mich, die berechnete Formel anzunehmen; dieser Verlust entspricht ungefähr einem Drittheil der selenigen Säure dieses Salzes, die beiden anderen Drittheile befinden sich, wie es die Formel verlangt, im Rückstande, unter der Form von neutralem selenigsaurem Salze.

Wenn wir die durch Oxydation des Selens erhaltenen Resultate, so wie die Analysen des selenigsauren Silber- und Bleioxydes *unberücksichtigt* lassen, obgleich die Fehler bei beiden

nicht in dieselbe Richtung fallen, so behalten wir zur Bestimmung des Aequivalents der selenigen Säure und des Selens nur die Resultate der Analyse der ersteren und die durch Zersetzung des selenigsauren Baryts erhaltenen, weil sie möglichst frei von Fehlerquellen sind; so giebt uns die Analyse der selenigen Säure:

Für das Selen	490,38,
für die selenige Säure	690,38.

Die Analyse des selenigsauren Baryts giebt:

Für das Selen	491,49,
für die selenige Säure	691,49.

Man hat für das Aequivalent des Selens 490,3 und für das Aequivalent der selenigen Säure 690,93.

Lassen wir die Analysen der anderen selenigsauren Salze gelten, so wie die durch Oxydation des Selens durch Salpetersäure erhaltenen Zahlen, so erhalten wir dadurch eine mächtige Stütze für die Richtigkeit des neuen Aequivalents des Selens, da sie sich demselben weit mehr als dem alten Aequivalente 494,58 nähern.

Alle Versuche, Selenoxyd darzustellen, blieben fruchtlos, wenn man das Gas und das Selen in völlig trockenem Zustande anwandte; sein Geruch ist aber sogleich zu bemerken, sobald das eine oder das andere ein wenig feucht war; ich möchte daher fast glauben, dass dieses Gas nichts Anderes sei als Luft, mit unendlich geringen Spuren von Selenwasserstoff gemengt.

XLIII.

Ueber die Schwefelsäuren.

Von

Jacquelain.

(Annales de Chimie et de Physique, T. XXI, p. 110.)

(Auszug eines Briefes an Cahours vom 3. März 1846.)

1) Schwefelsäure im Entstehungsaugenblicke kann sich direct mit in Wasser gelöster schwefliger Säure verbinden und Unterschwefelsäure bilden.

Eine vor zwei Jahren dargestellte Auflösung von schwefliger Säure, die in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase aufbe-

wahrt und beständig der Einwirkung der Luft in dem Glase ausgesetzt gewesen war, wurde mit Barytwasser gesättigt. Es entstand dadurch ein Niederschlag von schwefelsaurem und schwefligsaurem Baryt, und die Flüssigkeit enthielt ein lösliches Neutralsalz, dessen Formel, der Analyse zufolge, $S_2 O_5 + Ba O$ war.

Eine Auflösung von vollkommen reiner Unterschwefelsäure, die sich in einem Gefässe befindet, in welchem sich die Luft langsam erneuert, geht in Schwefelsäure über.

Folglich verwandelt sich, den gewöhnlichen Ansichten zuwider, eine wässerige Lösung schwefliger Säure in Schwefelsäure und Unterschwefelsäure. Sobald aber die freie schweflige Säure verschwunden ist, geht die Unterschwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gänzlich in Schwefelsäure über.

2) Schweflige Säure und Schwefel im Augenblicke des Entstehens bilden direct unterschweflige Säure.

3) Wasser wird bei Vorhandensein beider Körper zersetzt.

4) Leitet man einen Strom reines Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung ebenfalls reiner schwefliger Säure, so sieht man eine reichliche Menge blassgelben Schwefel entstehen, die pulverförmig scheint, in der That aber bald in Prismen, bald in schiefwinkligen Octaëdern krystallisirt ist. Man findet bei genauer Prüfung unter dem Mikroskop beide Krystallformen zu gleicher Zeit in dem pulverförmigen Schwefelabsatze. Ueberlässt man darauf die Flüssigkeit in einem vollkommen verschlossenen Gefässe sich selbst, um sie später abzugiessen und genau mit Barytwasser zu sättigen, so erhält man nach dem Filtriren (um das schwefligsaure Salz fortzuschaffen) eine Flüssigkeit, die, im Wasserbade oder im leeren Raume verdampft, Krystalle absetzt. Eine genaue Analyse zeigte, dass dieselben aus unterschwefligsaurem Baryt mit Wasser:

$$S_2 O_2 + Ba O + H O$$

bestanden.

5) Dasselbe Resultat erhält man auf umgekehrtem Wege, wenn man nämlich überschüssige schweflige Säure in eine Auflösung von Schwefelwasserstoff leitet. Die Menge der erhaltenen unterschwefligen Säure ist aber geringer, da der Schwefel, welcher sich in der ersten Periode des Versuchs absetzt, keine schweflige Säure findet, *um sich damit* zu verbinden.

6) Dasselbe Product kann man sich in reichlicher Menge verschaffen, wenn man eine Auflösung von wirklichem Einfach-Schwefelbaryum in einen geringen Ueberschuss aufgelöster schwefliger Säure giesst, darauf bis auf 50° erwärmt, filtrirt und im Wasserbade oder im leeren Raume abdampft.

7) Endlich lässt sich unterschwefligsaurer Baryt darstellen, indem man überschüssige schweflige Säure in concentrirtes Barytwasser leitet, in welchem sich Schwefel suspendirt befindet. Das Ganze wird auf 50° erhalten und darauf filtrirt. Nach dem Abdampfen lässt man krystallisiren.

8) Dasselbe geschieht, wenn man zu einem Gemenge gleicher Volumina schwefliger Säure und Schwefelwasserstoffgas unter Quecksilber 5 bis 10 Cubikcentimeter Wasser bringt.

So viel ich weiss, kannte man bis jetzt ausser Langlois's Verfahren keine andere Darstellungsart des unterschwefligsauren Baryts, als eine Auflösung von Schwefelbaryum, die durch Reduction von schwefelsaurem Baryt mittelst Kohle dargestellt worden war, der Einwirkung der Luft auszusetzen.

Nach Langlois's Untersuchungen kann die unterschweflige Säure im freien Zustande existiren; nach meinen Erfahrungen kann sie sich auf directem Wege bilden.

Schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas zersetzen sich keineswegs dergestalt, um blos Schwefel und Wasser zu bilden. Es erzeugt sich hierbei auch unterschweflige Säure, in welcher sich der Schwefel aufzulösen sucht. Dadurch erklärt sich die Schwierigkeit, eine klare Lösung zu erhalten, bevor dieselbe durch Barytwasser nicht völlig gesättigt ist.

9) In reinem Wasser gelöstes Schwefelwasserstoffgas, wenn es der langsamen Einwirkung des Sauerstoffes der Atmosphäre ausgesetzt wird, bildet nach und nach Wasser, Schwefel, schweflige Säure gegen das Ende der Oxydation und als letztes Product Schwefelsäure.

Folgende sind nach meiner Ansicht die rationellen Formeln der Säuren, die man Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, unterschweflige Säure nennt, und die alle von der schwefligen Säure abgeleitet werden können:

$$O_2 S; O, O_2 S; O, O_2 S; O_2 S; O_2 S, S.$$

XLIV.

Ueber die Reinigung der Schwefelsäure und über Destillation im Allgemeinen.

Von

Lembert in Lyon.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XII, 166.*)*

Die Schwefelsäure ist unstreitig eins der am häufigsten im Laboratorium angewendeten Reagentien, aber auch zu gleicher Zeit dasjenige, welches man nur sehr selten in reinem Zustande findet. Der Grund davon liegt in der Schwierigkeit ihrer Reinigung, wenn man mit nur irgend beträchtlichen Quantitäten operirt. Es ist in der That schwierig, ein oder zwei Kilogramme und sogar eine geringere Menge dieser Säure zu destilliren, ohne dass die Retorte durch Stossen der Flüssigkeit zerbrochen wird, sei es entweder, weil sich die Dämpfe im Allgemeinen weniger leicht in glatten Gefässen bilden können, oder wegen der Dichtigkeit und Consistenz der Flüssigkeit, oder der hohen Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu sieden beginnt, und des schlechten Wärmeleitungsvermögens der Flüssigkeit.

Es ist vorgeschlagen worden, Glasstückchen, Platindraht u. s. w. in die Flüssigkeit zu bringen, ferner die Retorte nur an dem obern Theile der Flüssigkeit zu erhitzen; alle diese Mittel aber, die ich vielmals versuchte, führen keineswegs zum Zweck. Ich bemühte mich deshalb, irgend ein Mittel ausfindig zu machen, die Dampfbildung und Dampfentwickelung zu befördern; folgendes gelang am besten:

A. Ich brachte in eine Retorte Stückchen von Quarzit (Quarzfels), eine Varietät von Quarz, die aus einem Agglomerat von Quarzkörnern besteht und wahrscheinlich bei hoher Temperatur entstanden ist; diese Varietät ist vorzugsweise zu wählen, da ich mit anderen minder günstige Resultate erhielt. Die Form der Stücke ist ebenfalls für das Gelingen der Operation nicht gleichgültig; ich bemerkte bei einer grossen Anzahl von Destillationen, dass die Schiefer, welche man durch Schlagen auf den Rand eines *ersteren Bruches erhält*, die Destillation besser befördern

als sehr dicke Stücke; ferner hat man auf die Zahl und die Grösse der Stücke Rücksicht zu nehmen. Wenn die Stücke zu klein und in zu geringer Menge vorhanden sind, so kann die Flüssigkeit stossen, weil die Stücke durch die sich entwickelnden Dämpfe empor gerissen werden; daraus folgt, dass, wenn der Boden der Retorte nicht mehr mit Quarzit bedeckt ist, dieselben Bedingungen wie bei einem glatten Gefässe eintreten und der Dampf sich nur schwierig bilden kann. Sind die Stückchen klein und in zu grosser Anzahl da, so ist das Sieden unregelmässig und nähert sich dem Stossen; von Zeit zu Zeit bilden sich grosse Dampfblasen, die Flüssigkeit steigt und kann, wenn die Retorte nur einigermaassen angefüllt ist, in den Hals übergehen. Die Schiefer müssen wenigstens ein Centimeter breit sein, damit die Operation gut vor sich gehe; ich nehme sie gewöhnlich so breit, als es nur der Retortenhals erlaubt.

Es genügt, in die Retorte zehn oder zwölf Schiefer von Quarzit zu bringen, um mit Leichtigkeit mehrere Kilogramme Schwefelsäure zu destilliren. Es ist gut, die Retorte in einen Reverberirofen, welcher mit dem cylindrischen Stücke, dem sogenannten Laboratorium, und dem Dome versehen ist, zu bringen; ohne diese Vorsichtsmaassregel würde, obgleich die Flüssigkeit stark siedet, die Destillation nur langsam vor sich gehen, da die Schwefelsäuredämpfe schwer sind, sich nur bei hoher Temperatur bilden und sich demnach verdichten würden, ehe sie den Hals der Retorte erreicht hätten.

Dieses so einfache Verfahren lässt sich auch mit Vortheil bei der Destillation vieler anderer Flüssigkeiten anwenden. Die zum Befördern des Siedens angewendete Substanz wird fast von keinem chemischen Agens angegriffen, und schon seit 3—4 Jahren bediene ich mich derselben fast bei allen Destillationen.

B. Bei dem oben angegebenen Verfahren wirkt der Quarzit durch die Rauhheit seiner Oberfläche, indem dadurch die Dampfbildung befördert wird; die Theorie aber zeigt, dass man zu demselben Resultate, d. h. zur Destillation ohne Stossen, gelangen würde, wenn man die Schwefelsäure zu einem guten oder wenigstens bessern Wärmeleiter umwandeln könnte; ich glaube, dass mir diess gelungen ist.

Schwefelsaures Kali und getrocknetes schwefelsaures Natron *lösen* sich leicht, besonders bei Mithülfe von gelinder Wärme, in

Schwefelsäure. Diese Auflösung scheint die Wärme ziemlich gut zu leiten und siedet ohne Stossen, vorausgesetzt, dass keine zu grosse Menge Schwefelsäure im Verhältniss zum schwefelsauren Salz vorhanden ist.

Ich verfahre dazu folgendermaassen: Ich bringe die zu destillirende Schwefelsäure in eine Retorte und setze auf jedes Kilogrm. Säure 150—200 Grm. schwefelsaures Kali oder Natron zu; darauf destillire ich auf die oben angegebene Art, fange zwei Drittheile oder höchstens drei Viertel der Säure auf und setze, wenn ich mehr Säure haben will, neue Säure zu dem Rückstande in der Retorte und fange von Neuem an zu destilliren. Nach beendigter Operation lasse ich die Retorte erkalten und verkorke sie, um mich ihrer ein anderes Mal zu bedienen. Ich gab eben an, dass ich höchstens drei Viertel der ursprünglich in die Retorte gebrachten Schwefelsäure auffinge; der Grund liegt darin, dass das Gemisch nur bei einer Temperatur siedet, die über dem Siedepuncte der Schwefelsäure liegt; die Temperatur steigert sich daher in dem Maasse, als sich die Flüssigkeit concentrirt. Concentrirte man dieselbe zu sehr, d. h. destillirte man zu viel Säure ab, so könnte leicht der Punct eintreten, in welchem nur zweifach-schwefelsaures Salz zurückbliebe, und das Glas könnte weich werden. Es ist indess, meiner Erfahrung zufolge, nicht nothwendig, diesen Punct zu erreichen, um das Weichwerden des Glases eintreten zu sehen*). Zweitens wird die Auflösung des schwefelsauren oder vielmehr zweifach-schwefelsauren Salzes in Schwefelsäure in dem Verhältnisse weniger schmelzbar, als sie weniger Säure enthält, und wenn man die Retorte von Neuem gebrauchen wollte, würde man Gefahr laufen, sie beim Schmelzen der festen Masse zu zerbrechen.

*) Dieser Fall könnte auffallend erscheinen; ich gebe deshalb die näheren Umstände an: Die Retorte, in welcher die Operation vorgenommen wurde, ruhte unmittelbar auf einem eisernen Dreifuss und war ohne Laboratorium und Dom. Da ich genöthigt war, zum Gelingen der Destillation das Feuer heftig zu verstärken, so wurde der Dreifuss rothglühend; als ich nun nach dem Erkalten des Apparates die Retorte herausnehmen wollte, fand ich sie auf den Dreifuss aufgeschmolzen und konnte sie nicht ohne Zerbrechen davon entfernen. Am Ende dieser Abhandlung habe ich das Mittel angegeben, um derartige Ereignisse zu vermeiden.

C. Von beiden Verfahren gebe ich dem erstern den Vorzug, und obgleich alle Diejenigen, welchen ich dasselbe mittheilte und die es anwendeten, über die Leichtigkeit erstaunt waren, mit welcher sich durch dieses Mittel Schwefelsäure destilliren lässt, so kann die Operation doch noch leichter durch Vereinigung beider Verfahren ausgeführt werden, indem man in die Retorte schwefelsaures Salz und Quarzit bringt. Abgesehen von der Temperaturerhöhung, siedet die Schwefelsäure eben so leicht und regelmässig als Wasser.

Es ist rathsam, nicht zu viel Schwefelsäure über denselben Quarzit zu destilliren, denn die Rauhheiten seiner Oberfläche werden abgestumpft und es reibt sich ein feines Pulver ab, welches in der Flüssigkeit schwimmt; nach Verlauf einiger Zeit daher leistet er nicht mehr dieselben Dienste. Bei Anwendung des letzteren Verfahrens muss man demnach nicht das völlige Erstarren des Rückstandes der Destillation abwarten, weil man alsdann die Steinstücke nicht wechseln könnte, die sich in der erstarrten Masse befänden. Will man die Stücke wechseln, so muss man, vor dem völligen Erkalten, Säure hinzusetzen, die Flüssigkeit in ein anderes Gefäss giessen, den Quarzit herausnehmen, die Flüssigkeit wieder in die Retorte bringen, um, nachdem man neue Stücke hinzugesetzt hat, die Operation zu geeigneter Zeit wieder vorzunehmen.

Die Retorte darf ferner nicht zu sehr angefüllt werden; dann muss man sie möglichst so stellen, dass die innere Seite des Retortenhalses nicht weit vom Anfange des Retortenhalses eine Convexität zeigt. Der Grund davon ist folgender: Wenn eine Flüssigkeit in's Sieden geräth, so bemerkt man, wenn man das Niveau der Oberfläche der Flüssigkeit horizontal betrachtet, wie zuweilen kleine Tropfen über die Oberfläche emporgeworfen werden. Nicht alle siedende Flüssigkeiten zeigen dieses Phänomen; da nun aber die Schwefelsäure eine von denjenigen ist, bei denen man es bemerkt, so folgt daraus nothwendigerweise, dass während der Operation, vorzüglich wenn die Retorte sehr voll ist, ein grosser Theil dieser Tröpfchen in den Theil des Halses geschleudert wird, welcher dem Bauche der Retorte am nächsten liegt; deshalb muss dieser Theil des Halses geneigt stehen, damit die Tröpfchen wieder in die Retorte zurückrinnen können; ohne diese Vorsichtsmaassregel würden sich die Tröpfchen mit dem De-

stillat mischen und dasselbe verunreinigen. Die Form der Retorten begünstigt übrigens im Allgemeinen diese Disposition.

Man kann sich nicht genug gegen Luftströme verwahren, die, wenn sie den Retortenhals treffen, denselben ausserordentlich leicht sprengen würden; es ist leicht einzusehen, dass der grosse Temperaturunterschied zwischen der Luft, besonders im Winter, und des Retortenhalses, dessen Temperatur nahe an 300° beträgt, das Zerspringen leicht verursachen muss. Jedesmal, wenn mir bei der Destillation der Schwefelsäure eine Retorte sprang, so war der Luftzug schuld. Es ist bemerkenswerth, dass der Sprung nie bis zur Flüssigkeit ging, so dass ich mehrmals die Destillation beendigen konnte.

Ich führe noch eine Beobachtung in Bezug auf die Destillation der Flüssigkeiten im Allgemeinen an. Wenn man irgend eine Flüssigkeit über Kohlenfeuer aus einer gläsernen Retorte destillirt, so stellt man dieselbe gewöhnlich auf einen eisernen Dreifuss, was zuweilen das Zerspringen des Gefässes bewirkt. Ich habe die Gewohnheit, die Puncte des Dreifusses, welche mit der Retorte in Berührung sind, mit Amiant zu versehen, welches eine Art von Kissen bildet. Die Anwendung dieses Mittels, dessen ich mich schon seit Jahren bediene, hat mich immer vor Unfällen geschützt.

Nachschrift der Redaction des J. d. Pharm. et de Ch.

Das von Herrn Lembert angegebene Verfahren hat sich mir vollständig bewährt. Ich wendete dazu einen Quarzit, Schiefer von Feuerstein und eine Art von nicht kalkhaltigem Sandstein an, der in der Nähe von Fontainebleau bricht und in Paris als Pflasterstein angewendet wird.

XLV.

Ueber eine vortheilhafte Methode, das Jod selbst aus den verdünntesten Lösungen zu gewinnen.

Von

J. Persoz.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XII, 105.)

Heutzutage wird das Jod so häufig in der Medicin angewendet, dass der Preis dieses Körpers immer höher steigt; mehr als jemals fühlt man deshalb das Bedürfniss, das Jod mit der grössten Oekonomie aus allen jodhaltigen Mineralwässern, aus künstlichen Bädern, in welche man Jod brachte, und endlich auch aus dem Urin von Kranken, die Jod einnehmen, zu gewinnen.

Soubeiran, welcher das vor ihm befolgte Verfahren, das Jod aus den Mutterlaugen der Varecsoda abzuscheiden, zu kostspielig und zu sehr zeitraubend fand, schlug vor, diesen Körper mit schwefelsaurem Kupferoxyd zu fällen, welchem er als reducirendes Element etwas Eisenfeile zusetzte, um das Kupferjodid in Kupferjodür zu verwandeln.

Später ersetzte man, um zu demselben Resultat zu gelangen, das Eisen durch schwefelsaures Eisenoxydul.

Die schwankenden Resultate, die man nach dem einen wie nach dem andern dieser Verfahren erhält, musste Allen auffallen, die sie angewendet hatten; es war daher ganz natürlich, eine bessere Methode aufzusuchen. Labiche und Chantrel *(Revue scientifique XXV, 279)* stellten ein Verfahren auf, das auf der Unlöslichkeit der Jodstärke beruhte; da sich aber das Jod nur im freien Zustande mit der Stärke verbindet, so bedarf man der Dazwischenkunft des Chlors, um ersteres aus den Salzverbindungen frei zu machen; darin liegt aber ein unübersteigbares Hinderniss für die Anwendung dieser Methode im Grossen.

Zur Erledigung dieser Frage veranlasst, zeigte ich zuerst, dass das essigsaure Eisenoxydul, anstatt des schwefelsauren Salzes angewendet, eine schnellere Reduction bewirkt; da aber in

Folge des Einflusses der Mengen der angewendeten Flüssigkeiten auf eine regelmässige Fällung des Kupferjodürs nicht zu rechnen ist, so nahm ich zur schwefligen Säure meine Zuflucht, deren reducirende Wirkung auf das Kupferoxyd Chevreul kennen lehrte.

Einige Worte werden ausreichen, die Reaction zu verstehen.

Wenn man 1 Gramme schwefelsaures Kupferoxyd in 150 Cb.C. Wasser löst und zu der Auflösung 1 Gramme schwefligsaures Natron bringt, so färbt sich die Flüssigkeit grün und trübt sich endlich in Folge doppelter Zersetzung.

Da es vortheilhaft ist, einen Niederschlag zu vermeiden und zu gleicher Zeit die Flüssigkeit zu entfärben, so giesst man die nöthige Menge schwefliger Säure hinzu und darauf einen Tropfen einer Jodkaliumlösung; sogleich wird die Flüssigkeit opalisirend, darauf milchig und trübt sich immer mehr, bis sich nach Verlauf einer Stunde ein weisser, leicht rosenrother Niederschlag von Kupferjodür gebildet hat. Durch Sieden der Flüssigkeit erhält man den Niederschlag in wenigen Minuten und trennt die Flüssigkeit davon durch blosses Decantiren.

Um jodhaltige Wässer zu behandeln, leitet man schwefligsaures Gas hindurch, bis das Wasser darnach riecht, damit alles Jod, welches sich als jodsaure Verbindung in der Flüssigkeit befinden sollte, in Jodwasserstoffsäure verwandelt werde, der Bildung des Niederschlags ferner, der durch wechselseitige Einwirkung des schwefligsauren Natrons und des schwefelsauren Kupferoxydes entsteht, vorzubeugen, und endlich die Reduction des Kupferoxydes zu bewirken.

Darauf löst man nach und nach in der Flüssigkeit einen Theil schwefelsaures Kupferoxyd und einen Theil zweifachschwefligsaures Natron, wobei man annähernd die Menge des erstern nach der angenommenen Quantität Jod in der Flüssigkeit so berechnet, dass man ungefähr 3 Theile schwefelsaures Kupferoxyd auf einen Theil Jodkalium oder Jodnatrium nimmt. Endlich stellt man die Flüssigkeit hin oder lässt sie sieden, je nachdem man den Niederschlag sogleich oder erst nach einigen Stunden wünscht.

Lässt man den Niederschlag in conischen Gefässen sich bilden, so kann er leicht auf ein kleines Volumen concentrirt werden. In allen Fällen sammelt man ihn auf einem Filter, wäscht *ihn aus, trocknet und* extrahirt das Jod nach einem oder dem

andern der bekannten Verfahren. Besonders vortheilhaft ist die Methode, nach welcher das vorher mit 2 Aequivalenten Mangansuperoxyd gemengte Kupferjodür geglüht wird.

Die beschriebene Reaction lässt sich so leicht ausführen, dass von nun an alle jodhaltigen Wässer, selbst die schwächsten, nach dieser Methode behandelt werden können. Ohne Zweifel lässt sie sich auch bei der Analyse brom- und jodhaltiger Mineralwässer anwenden.

XLVI.

Beiträge zur Chemie der Platinmetalle.

Von

C. Claus.

(Bullet. de St. Pétersbourg)

Bei der Untersuchung des Platinrückstandes hatte ich Gelegenheit, mehrere bisher noch nicht beobachtete Reactionen der Platinmetalle und ihrer Verbindungen wahrzunehmen, welche meine Aufmerksamkeit in hohem Grade anregten, deren genaueres Studium ich jedoch bis auf gelegenere Zeit aufschieben musste, da die Untersuchung des Rutheniums mich gänzlich in Anspruch nahm. Nachdem ich meine Arbeit über die Fundamentalverbindungen dieses Metalles beendigt hatte, ging ich zur Erörterung jener Reactionen über und theile hier vorläufig einige Thatsachen mit, welche, wie ich hoffe, wohl einige Beachtung verdienen.

I. Ueber das Verhalten des Iridiumchlorides zu dem salpetersauren Silberoxyde.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass das Chlor aus den Lösungen der Chloride der verschiedenen Platinmetalle nicht durch salpetersaures Silberoxyd als reines Chlorsilber gefällt werden kann, weil ein Antheil des unzersetzten Chlorides in Verbindung *mit dem* Chlorsilber niedergeschlagen wird; dass man daher bei *der Analyse* dieser Verbindungen sie zuvor durch Alkalien zer-

setzen muss, bevor man das Chlor mittelst salpetersauren Silberoxydes bestimmt. Besonders bemerkenswerth ist die Einwirkung dieses Reagens auf das Kalium-Iridiumchlorid, wobei, wie ich schon früher mitgetheilt habe, eine so ungewöhnliche und eigenthümliche Reaction eintritt, dass diese als das beste Erkennungsmittel des Iridiums benutzt werden kann, da keine in der Wissenschaft bekannte Substanz auf ähnliche Weise von diesem Reagens afficirt wird. Der Theorie nach müsste man voraussetzen, dass alles Chlor des Iridiumsalzes durch das Silber gefällt werde, wobei jedoch, nach Analogie des Verhaltens anderer Platinmetalle, ein Antheil Iridiumchlorid sich mit dem Chlorsilber verbinde. Der Erfolg ist aber ein anderer: Man erhält nämlich im ersten Momente der Reaction einen tief indigoblauen, flockigen Niederschlag, welcher jedoch nach einigen Secunden schon blasser wird und sich hierauf bald gänzlich entfärbt. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist farblos; sie enthält nur salpetersaures Kali, salpetersaures Silberoxyd, freie Salpetersäure und kein Iridium. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $3\,AgCl, 4\,Ir_2Cl_3$. Es ist hier das Iridiumchlorid in Sesquichlorür übergegangen und das Salz hat die Formel der übrigen Doppelverbindungen des Sesquichlorürs. Dieser merkwürdige Zersetzungsact muss auf folgende Weise Statt haben:

$$\text{Aus: } 3(AgO + NO_5) \text{ und } 2(KCl + IrCl_2)$$
$$\text{entstehen: } (3\,AgCl + Ir_2Cl_3),\ 2(KO + NO_5),\ NO_5O.$$

Es muss hier ohne Zweifel Sauerstoff frei werden. Was die anfangs bei der Reaction auftretende blaue Färbung anlangt, so lässt sich nichts Bestimmtes darüber sagen, da diese blaue Verbindung so äusserst unbeständig ist. Dessenungeachtet glaube ich, dass hierbei mit dem Chlorsilber zugleich Iridiumoxydhydrat gefällt werde, welches dem Niederschlage die intensiv blaue Farbe ertheilt, dass dieses Oxyd unter Verlust von Sauerstoff in Sesquioxydul übergehe und nun einen Theil des Chlorsilbers zersetze. Die grosse Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Iridium wird hier überwunden durch die Neigung desselben, Doppelverbindungen einzugehen. Es wird höchst wahrscheinlich anfangs alles Chlor des Iridiumsalzes durch das Silber gefällt und Iridium- und Kaliumoxyd gebildet. Das Iridiumoxyd aber verbindet sich nicht mit der Salpetersäure, weil es kein basischer, sondern mehr *säureähnlicher Körper ist*, sondern fällt mit dem Chlorsilber zu-

gleich nieder. Ein Umstand, nämlich der, dass das Iridiumoxydhydrat unlöslich in Salpetersäure ist, unterstützt diese Ansicht, ein anderer ist ihr ungünstig; wenn man nämlich Chlorsilber mit Iridiumoxydhydrat und freier Salpetersäure behandelt, so bildet sich jene Verbindung nicht. — Doch die Körper wirken anders *in statu nascente* als im isolirten Zustande.

Das Silber-Iridiumsesquichlorür ist unlöslich in Wasser und Säuren, schwerlöslich in Aetzammoniak. Uebergiesst man es mit starker Ammoniakflüssigkeit und lässt es einige Tage damit stehen, so löst sich ein Antheil darin auf, ein anderer verwandelt sich in ein glänzendes krystallinisches Pulver von hellgelber, in's Grünliche spielender Farbe. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskope als diamantglänzende Rhomboëder. Diese Substanz ist die obige Verbindung im krystallisirten Zustande. Eine siedend heisse Auflösung des Iridiumchloridsalzes giebt sogleich ohne blaue Reaction jene Doppelverbindung.

Die Analyse dieses Körpers wurde dadurch bewerkstelligt, dass es, mit kohlensaurem Natron innigst gemengt, schwach geglüht wurde; hierauf entzog man der geglühten Masse das Chlornatrium mit Wasser und bestimmte aus der Lösung das Chlor auf die gewöhnliche Weise. Das ungelöst gebliebene Gemenge der Metalle wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure einige Tage digerirt, um das Silber auszuziehen. Es ist ein Uebelstand, dass sich mit dem Silber zugleich stets etwas Iridium auflöst, was auf keine Weise vermieden werden kann; daher erhält man stets etwas mehr Silber, als die Formel verlangt.

			In 100 Theilen.
I. 1,427 Grm. des Salzes gaben	1,585 Ag Cl	=	27,82 Cl
	0,650 Ag		46,36 Ag
	0,361 Ir		25,32 Ir.
II. 1,249 „ „ „ „	1,392 Ag Cl	=	28,03 Cl
	0,551 Ag		45,01 Ag
	0,330 Ir		26,96 Ir.
III. 1,346 „ „ „ „	1,586 Ag Cl	=	29,10 Cl
	0,589 Ag		44,00 Ag
	0,360 Ir		26,90 Ir.

Die obige Formel verlangt nach der Berechnung

in 100 Theilen:		
28,96 Cl_6	= 2655,84	Cl_6
44,15 Ag_2	4054,80	Ag_3
26,89 Ir_2	2467,00	Ir_2
100,00	9177,64.	

I. *Ueber die Einwirkungen der schwefligen Säure und des schwefligsauren Kali's auf die Chloride und Doppelverbindungen einiger Platinmetalle.*

Die schweflige Säure reducirt die höheren Chloride der Platinmetalle in niedere, das Platinchlorid in Chlorür, das Iridiumchlorid in Sesquichlorür u. s. w. Lässt man aber auf die Doppelsalze jener Chloride schwefligsaures Kali einwirken, so entsteht eine Reihe eigenthümlich zusammengesetzter Verbindungen, in welchen schweflige Säure enthalten ist, welche ihnen ganz besondere Eigenschaften mittheilt.

1) *Iridiumverbindungen.*

Wenn man zur Darstellung des Kalium-Iridiumsesquichlorüres einen Theil feinzerriebenen Kalium-Iridiumchlorides mit 8 Theilen Wasser übergiesst und so lange schweflige Säure in das Gemenge einleitet, bis fast alles mit olivengrüner Farbe gelöst ist, so wird das Chlorid unter Bildung von Schwefel- und Salzsäure in Sesquichlorür umgewandelt. Enthält das Chlorür nur geringe Beimengungen von Platin, Palladium, Osmium, Rhodium und Ruthenium, so bleiben diese ungelöst zurück, weil die Doppelchloridsalze dieser Metalle bei gewöhnlicher Temperatur von der schwefligen Säure nicht verändert werden und um so weniger löslich in Wasser sind, je gesättigter dieses mit irgend einem Salze ist. Das Iridiumchloridsalz wird aber unter allen am leichtesten reducirt und in leichtlösliches Sesquioxydulsalz verwandelt. Als ich ein Kalium-Iridiumchlorid, — welches aus einem rohen Osmium-Iridium erhaltenen, von Ruthenium und Osmium durch oft wiederholtes Schmelzen mit Salpeter vollkommen, durch nachheriges Ausziehen mit Königswasser von Platin möglichst reinen Iridium dargestellt worden war, — der Behandlung mit schwefliger Säure unterwarf, blieben mehrere Procente eines rosenrothen Pulvers ungelöst zurück, welches grösstentheils aus Kalium-Platinchlorid bestand, gemengt mit geringen Antheilen von Rhodium und Palladium. Durch diesen Versuch wurde zugleich die Gegenwart des Palladiums im Osmium-Irid nachgewiesen. Es ist mir nicht ausführbar, das Iridium durch Digestion mit Königswasser von den letzten Antheilen des beigemengten Platins zu *befreien, und nur die Methode des Ueberführens des Kaliumiri-*

diumchlorides in Sesquichlorür auf oben angeführte Weise giebt uns ein Mittel an die Hand, reines Iridium darzustellen. Setzt man zu der durch schwellige Säure reducirten Lösung des Iridumsalzes, bis zur Neutralisation der freien Säuren, eine möglichst concentrirte Lösung des kohlensauren Kali's, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag von hell olivengrüner Farbe, bestehend aus kleinen diamantglänzenden Prismen des Kalium-Iridiumsesquichlorüres, welches folgende Zusammensetzung hat: $3\,KCl + Ir_2Cl_3 + 6\,Aq$.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1,192 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen bis zu 180° C. . . 0,114 Grm. Aq } also 9,45% Wasser.
1,288 „ „ „ „ „ „ 0,124 „ „ }

				In 100 Theilen.
I.	2,364 Grm. wasserleeren Salzes gaben	0,475 Cl	=	40,39 Cl
		0,878 Ir		37,14 Ir
		1,010 K Cl	0,530 K, 0,480 Cl	22,33 K.
II.	1,123 „ „ „ „ „	0,225 Cl		40,24 Cl
		0,420 Ir		37,40 Ir
		0,478 K Cl	0,251 K, 0,227 Cl	22,35 K.
III.	1,205 „ „ „ „ „	0,239 Cl		40,25 Cl
		0,449 Ir		37,25 Ir
		0,517 K Cl	0,271 K, 0,246 Cl	22,48 K.

Die obige Formel erfordert nach der Berechnung

in 100 Theilen:	
40,35 Cl_6	2655,84 Cl_6
37,35 Ir_2	2467,00 Ir_2
22,30 K_3	1470,00 K_3
100,00	6592,84.

Das Salz verwittert leicht in warmer, trockener Luft, wird undurchsichtig und die Krystalle überziehen sich mit einem hellgrünen Pulver. Es ist unlöslich in Weingeist, leichtlöslich in Wasser, die Lösung hat eine olivengrüne Farbe und erscheint bei durchfallendem Lichte etwas purpurroth; es besitzt den metallisch bitteren Geschmack des Iridiumchlorides. Das Salz ist weniger veränderlich als das des Chlorides und seine Lösung lässt sich ohne Zersetzung bis zur Trockene abrauchen, während das Chloridsalz dabei eine tief grüne Farbe annimmt. Durch Alkalien wird es sehr schwer zersetzt und erst beim anhaltenden Abrauchen der mit Basen vermischten Lösung scheidet sich unter *Sauerstoff*absorption blaues Iridiumoxydhydrat ab. Königswasser

wandelt es leicht in Chloridsalz um. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung ohne blaue Reaction sogleich das Doppelsalz $3\,AgCl + Ir_2Cl_3$.

Das Kalium-Iridiumsesquichlorür kann auch auf andere Weise dargestellt werden, wenn man nämlich das Chloridsalz einer schwachen Rothglühhitze aussetzt und hierauf mit Wasser auslaugt, oder wenn man das Salz mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes kohlensaurem Kali mischt und ebenfalls schwach glüht. In beiden Fällen erhält man olivengrüne Lösungen, aus welchen das Salz mit Chlorkalium gemengt heraus krystallisirt. Hierbei wird jedoch ein grosser Theil des Salzes gänzlich zersetzt und Iridium reducirt. Die beste Darstellungsweise ist aber die durch Reduction mittelst schwefliger Säure, wobei man zugleich die grösste Ausbeute erhält.

Die Lösung des durch schweflige Säure reducirten Kalium-Iridiumchlorides, aus welcher der grösste Theil des Sesquichlorürsalzes durch kohlensaures Kali gefällt worden ist *), behält bei gewöhnlicher Temperatur ihre olivengrüne Farbe; erhitzt man sie aber, so wird sie nach einiger Zeit roth und zuletzt hellgelb. Es bilden sich hierbei verschiedene eigenthümlich zusammengesetzte Verbindungen, welche schweflige Säure enthalten und die, mit einander gemengt, theils krystallinisch, theils pulverförmig beim Abdampfen sich ausscheiden, deren Trennung und Reindarstellung grossen Schwierigkeiten unterliegt, da sie mit Chlorkalium, schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali verunreinigt niederfallen. Auch ist die Ausbeute aus einer namhaften Menge Material sehr gering, weil diese an sich ziemlich schwerlöslichen Körper leichtlöslich in schwefligsaurem Kali sind. Sie scheiden sich zwar aus, wenn man die concentrirte Lösung mit Wasser vermischt, allein stets als Gemenge. Von diesen Verbindungen ist es mir gelungen, drei zu isoliren, nämlich 1) ein rosenrothes krystallinisches Salz, 2) eine bernsteingelbe durchscheinende Substanz von der Consistenz des venetianischen Terpentins, 3) eine

*) Die Fällung geschieht dadurch, dass das Wasser, in welchem das Sesquichlorür gelöst ist, mit schwefel- und schwefligsaurem Kali gesättigt wird, wodurch seine Lösungskraft für das früher gelöste Salz vermindert wird; zugleich erhält das Iridiumsalz durch das Sättigen der freien Salzsäure mit Kali die zu seiner Zusammensetzung nothwendige *Menge von Chlorkalium.*

pulverförmige, weisse Verbindung. Sie enthalten Kali, schweflige Säure, Chlor und Iridiumoxydul in verschiedenen Verhältnissen, sind schwerlöslich in Wasser, fast geschmacklos, entwickeln beim starken Erhitzen schweflige Säure und werden nur schwierig beim Glühen zersetzt. Sie lösen sich ziemlich leicht in Salzsäure, wobei sie einen Theil ihrer schwefligen Säure verlieren, an deren Stelle ein äquivalenter Antheil Chlor hineintritt, und gehen in leichtlösliche süssschmeckende krystallinische Salze über. Ihre Lösungen in Wasser geben mit Chlorbaryum weisse flockige Niederschläge, welche zwar schwierig, doch vollständig in Salzsäure löslich sind, besonders beim Erhitzen. Von den Alkalien werden sie nur schwer zersetzt und erst beim anhaltenden Erhitzen der Lösungen scheidet sich blaues Iridiumoxydhydrat aus. Auch die Oxydation dieser Salze mit Königswasser erfolgt sehr langsam; sie nehmen, bevor sie in Iridiumchloridsalze übergehen, eine tief dunkelkirschrothe Farbe an.

a) *Rothes Salz.* Man löst 1 Theil Kalium-Iridiumsesquichlorür in 12 Theilen Wasser, vermischt die Flüssigkeit mit einer Lösung von $\frac{1}{2}$ Theil kohlensaurem Kali, welche zuvor vollkommen mit schwefliger Säure gesättigt worden, und erhitzt sie hierauf in einer Porcellanschale, bis die olivengrüne Farbe der Flüssigkeit in Roth übergegangen ist, und stellt dann die Schale bei Seite. Nach zwei Tagen hat sich das Salz heraus krystallisirt. Sollte sich zugleich etwas von der weissen pulverförmigen Substanz gebildet haben, so trennt man dieses durch Schlämmen von den Krystallen, welche man auf einem Filter sammelt und mit kaltem Wasser gut auswäscht.

Es krystallisirt in kleinen fleisch- oder mennigrothen sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche von der Form des Berylls, hat einen süsslichen, etwas hepatischen Geschmack. Beim Auflösen in heissem Wasser wird es theilweise zersetzt und man erhält aus dieser Lösung nur einen geringen Theil als unzersetztes Salz wieder, daher es sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen lässt. Beim Glühen für sich wird es sehr schwer zersetzt, es entweicht dabei viel schweflige Säure, etwas Schwefel und als Rückstand bleibt Iridium, gemengt mit einem Salze, das aus gleichen Atomgewichten schwefelsaurem Kali und Chlorkalium besteht. In Kalilauge löst es sich leichter als in Wasser; beim Erhitzen wird die anfangs hellgelbe Lösung dunkelgrün, sättigt

man sie nun mit Salpetersäure, so wird sie wieder gelb und es fällt ein weisser, flockiger Niederschlag *) heraus. Erhitzt man jedoch die alkalische Flüssigkeit, ohne Säure hinzuzusetzen, längere Zeit, so scheidet sich etwas blaues Iridiumoxydhydrat heraus. Von Königswasser wird es sehr schwer in Iridiumchloridsalz umgewandelt.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurde die bei 180° C. getrocknete Substanz zur Bestimmung des Iridiums und Kali's in einem Platintiegel mit der einfachen Weingeistlampe in einer Atmosphäre von Wasserstoff erhitzt und hierauf die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen; es löste sich schwefelsaures Kali und Chlorkalium, während Iridium zurück blieb. Die Salzlösung wurde in einer Platinschale bis zur Trockene abgeraucht, stark erhitzt und gewogen, hierauf mit Schwefelsäure gänzlich in schwefelsaures Kali umgewandelt und abermals gewogen. Diese Operation und doppelte Wägung hatte zum Zweck, das Verhältniss des Chlorkaliums zum schwefelsauren Kali im Salze zu bestimmen. Zur Bestimmung der schwefligen Säure und des Chlors wurde eine andere Portion des Salzes mit salpeterhaltigem Natron geglüht, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgezogen und aus dieser Lösung die Schwefelsäure und das Chlor auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Auch das ungelöste Iridiumoxyd wurde nach der Reduction zur Controle der anderen Analysen gewogen. Beim Auswaschen der mit Salpeter geschmolzenen Masse tritt der Uebelstand ein, dass, besonders wenn die letzten Antheile des Salzes sich zu lösen anfangen, sehr fein zertheiltes Iridium durch das Filter geht. Diese Unannehmlichkeit kann dadurch beseitigt werden, dass man einige Tropfen Salpetersäure zum Waschwasser hinzufügt. Das Salz von verschiedenen Darstellungen gab stets dieselben Resultate.

Das lufttrockene Salz verliert beim Erhitzen bis auf 180° C. 14,7 bis 15% Wasser.

*) Die geringe Ausbeute erlaubte nicht, die Zusammensetzung dieses Niederschlages durch die Analyse zu bestimmen; nur so viel lässt sich darüber sagen, dass er schweflige Säure, Iridiumoxydul, Kali und eine sehr geringe Beimengung von Chlor enthielt und wahrscheinlich dem *weissen Iridiumsalze ähnlich* zusammengesetzt ist.

			In 100 Theilen
I. 0,968 Grm. trockenen Salzes gaben	0,303 Ir	=	31,33 Ir
	0,290 KO		30,10 KO
0,950 „ „ „ „	0,720 BaO SO_3		20,99 SO_2
	0,632 AgCl		17,16 Cl.
II. 0,773 „ „ „ „	0,248 Ir	=	31,87 Ir
	0,224 KO		28,89 KO
0,750 „ „ „ „	0,562 BaO SO_3		20,51 SO_2
	0,524 AgCl		17,10 Cl
	0,239 Ir		31,86 Ir.
III. 0,870 „ „ „ „	0,276 Ir	=	31,72 Ir
	0,258 KO		29,65 KO
0,987 „ „ „ „	0,750 BaO SO_3		20,99 SO_2
	0,695 AgCl		17,34 Cl.
IV. 0,872 „ „ „ „	0,272 Ir	=	31,14 Ir
	0,256 KO		29,36 KO
0,907 „ „ „ „	0,700 BaO SO_3		21,10 SO_2
	0,648 AgCl		17,02 Cl
	0,268 Ir		31,74 Ir.

Nach diesen Resultaten ist der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Verbindung folgender:

$$Ir + 1\tfrac{1}{2}\,Cl + 2\,KO + 2\,SO_2.$$

Dieser Formel nach muss das Salz laut Berechnung folgende Zusammensetzung haben:

In 100 Theilen.		
31,79 Ir	=	1233,5 Ir
30,40 2 KO		1180,0 2 KO
20,70 2 SO_2		802,3 2 SO_2
17,11 $1\frac{1}{2}$ Cl		664,0 $1\frac{1}{2}$ Cl
100,00		3879,8.

Verdoppelt man die obige Formel, so könnte man sich die Zusammensetzung des Salzes unter folgendem rationellen Ausdruck vorstellen: $4\,KO\,SO_2 + Ir_2\,Cl_3$, als ein bemerkenswerthes Beispiel einer Verbindung von Sauerstoff- mit Haloïdsalzen; allein das chemische Verhalten dieses Körpers zeigt, dass er nicht füglich diese Zusammensetzung haben kann, denn er ist keineswegs eine Verbindung, welche dem Sesquioxydule entspricht, sondern muss den Oxydulsalzen beigezählt werden. Die sonderbaren Eigenschaften desselben werden erklärlich, wenn man jene Formel folgende substituirt:

$$(2\,KO\,SO_2 + 2\,KCl) + (2\,IrO + \left\{\begin{matrix}2\,SO_2\\Cl\end{matrix}\right)),$$

wobei man sich das Iridiumoxydul an eine Säure gebunden denkt, in welcher 2 At. schwefliger Säure mit einem At. Chlor verbunden sind, eine Dithionsäure, in welcher 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Chlor ersetzt ist (Chlorunterschwefelsäure). Diese Vorstellung

weise wird durch die Zusammensetzung des folgenden Salzes unterstützt.

b) Das beschriebene rothe Iridiumsalz löst sich leicht mit gelber Farbe in Salzsäure und beim Abrauchen der Lösung entweicht schweflige Säure; ist die Lösung concentrirt worden, so färbt sie sich roth und es krystallisirt ein schönes rothes Salz in diamantglänzenden Prismen heraus, das intensiver von Farbe ist als das frühere. Es hat einen süssen, zusammenziehenden Geschmack, löst sich leicht mit gelber Farbe in Wasser, ist unlöslich in Weingeist. Benetzt man die Krystalle mit Wasser, so verbinden sie sich damit, werden undurchsichtig und gelb von Farbe und verlieren ihren Glanz. Stark erhitzt, entweicht schweflige Säure und es bleibt Iridium und Chlorkalium zurück. Von Alkalien wird es schwer zersetzt, und Königswasser verwandelt es erst nach längerer Zeit in Iridiumchloridsalz. Es enthält nur halb so viel schweflige Säure als die obige Verbindung, und die ausgetretene Säure wird durch Chlor ersetzt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

			In 100 Theilen.
I.	0,957 Grm. wasserleerer Substanz gaben	0,303 Ir	= 32,22 Ir
		0,460 K Cl	25,24 K
	0,930 „ „ „ „ „ „	0,346 Ba O SO_3	10,23 SO_3
		1,106 Ag Cl	29,33 Cl
II.	0,966 „ „ „ „ „ „	0,311 Ir	32,19 Ir
		0,468 K Cl	24,30 K
	1,016 „ „ „ „ „ „	0,369 Ba O SO_3	10,00 SO_3
		1,175 Ag Cl	28,52 Cl.

Der einfachste Ausdruck für diese Zusammensetzung ist: $IrO + SO_2 + 2K + 2\frac{1}{2}Cl$. Diese Formel fordert nach der Berechnung:

In 100 Theilen.		
32,23 Ir	=	1233,5 Ir
2,66 O		100,0 O
10,52 SO_2		401,2 SO_2
25,65 K		980,0 2 K
28,95 Cl		1106,6 $2\frac{1}{2}$ Cl
		3821,3.

Das krystallisirte lufttrockene Salz enthält 5,6% Wasser, welches nur sehr schwer bei 180° C. entweicht.

Die Formel des wasserleeren Salzes ist daher:

$$4KCl + 2IrO + \begin{cases} 2SO_2 \\ Cl \end{cases},$$ und des krystallisirten:

$$4KCl + 2IrO + \begin{cases} 2SO_2 \\ Cl \end{cases} + 4\,Aq.$$

Die Formel des krystallisirten Salzes *a* ist:

$$(2\,KCl + 2\,KO\,SO_2) + (2\,IrO\{^{2\,SO_2}_{Cl}) + 12\,Aq.$$

Die Zusammensetzung des Salzes *b* spricht für meine Ansicht über die Zusammensetzung des Salzes *a*, denn bestände das rothe Salz aus Iridiumsesquichlorür und schwefligsaurem Kali, so ist nicht einzusehen, warum die Salzsäure nur ein Atom schwefligsaures Kali zersetzt, das andere aber nicht. Es ist ferner nicht wahrscheinlich, dass das schwefligsaure Kali, indem es in diesem Salze das Chlorkalium ersetzt, die Eigenschaften des Iridiumsesquichlorüres so sehr verändere, dass diese Verbindung darin nicht vermuthet werden kann. Es ist also sehr wahrscheinlich, und das Verhalten der folgenden Salze bestätigt es, dass in dem Salze *a* die eine Hälfte der schwefligen Säure an Iridiumoxydul, die andere an Kali gebunden ist; denn befände sich alle schweflige Säure in Verbindung mit Kali, so müsste das Salz durch Salzsäure wieder in Kalium-Iridiumsesquichlorür übergeführt werden, was auf keine Weise geschieht. Stellt man diesen Satz als begründet auf, so ist ein Atom Chlor in der Verbindung überschüssig, das nicht anders als mit der Iridiumverbindung vereinigt gedacht werden kann. Diese Verbindung wird von der Salzsäure nicht zerlegt.

c) Die *bernsteingelbe, terpentinähnliche Verbindung* ist schwer darzustellen, denn es gelingt selten, dieselbe rein zu erhalten. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang mir ein paarmal die Darstellung auf folgende Weise: Nachdem das rothe Salz *a* aus der mit schwefligsaurem Kali behandelten Lösung des Kalium-Iridiumsesquichlorüres heraus krystallisirt ist, raucht man dieselbe bis zu einem geringen Volumen ab, wobei sich gewöhnlich ein Gemenge von dem folgenden weissen und dem rothen Salze in Pulverform abscheidet. Man giesst nun die Lauge von dem Salze ab, engt sie noch mehr ein und vermischt sie mit vielem Wasser; hierbei bildet sich ein flockiger, weissgelblicher Niederschlag, welcher, nachdem man ihn mit der Flüssigkeit erhitzt hat, sich am Boden der Abrauchschale als eine schmuzig-weissgelbe klebrige Masse zusammen begiebt. In diesem Zustande ist die Substanz noch nicht rein, sondern mit dem weissen Salze gemengt. Hierauf bringt man die Flüssigkeit zum Sieden, bis Alles wieder gelöst ist, und filtrirt die heisse Auflösung. Nach Verlauf von einigen Tagen hat sich die Verbindung im reinen Zustande

abgeschieden, als eine durchscheinende, schön bernsteingelbe, terpentinähnliche Masse. Sie trocknet zu einer amorphen, spröden, durchscheinenden Substanz ein, welche zerrieben ein olivengelbes Pulver giebt. Der einfachste Ausdruck der Zusammensetzung ist folgender: $IrO + 3SO_2 + 2KO + \frac{1}{2}Cl$.

I. 0,856 Grm. wasserleerer Substanz gaben	0,268 Ir	= 31,40 Ir	
	0,467 K O S O$_2$	29,50 K O	
0,864 „ „ „ „ „ „	0,971 Ba O S O$_2$	30,58 S O$_2$	
	0,194 Ag Cl	5,26 Cl.	
II. 0,756 „ „ „ „ „ „	0,240 Ir	31,48 Ir	
	0,411 K O S O$_2$	29,45 K O	
0,951 „ „ „ „ „ „	1,065 Ba O S O$_2$	30,83 S O$_2$	
	0,220 Ag Cl	5,70 Cl.	

Die obige Formel fordert nach der Berechnung:

In 100 Theilen.		
31,32 Ir	=	1233,5 Ir
2,52 O		100,0 O
29,96 K		1180,0 2 K O
30,58 S O$_2$		1203,4 3 S O$_2$
5,62 Cl		221,3 $\frac{1}{2}$ Cl
100,00		3938,2.

Die rationelle Formel ist also:

$$4KOSO_2 + 2IrO + \begin{cases} 2SO_2 \\ Cl. \end{cases}$$

Auch die Zusammensetzung dieser Verbindung bestätigt meine Ansicht über die Formel des Salzes *a*; sie entspricht der Zusammensetzung dieses Salzes, indem 2 At. Chlorkalium durch schwefligsaures Kali ersetzt sind. Von Wasser wird es zersetzt, indem ein Theil sich auflöst, ein anderer in das folgende Salz umgewandelt wird; daher ist auch seine Darstellung so schwierig.

d) Das *weisse Iridiumsalz*, doppelt-schwefligsaures Iridiumoxydul mit schwefligsaurem Kali.

Diese Verbindung bildet sich gleichzeitig mit den beschriebenen Salzen bei der Einwirkung des schwefligsauren Kali's auf das Kalium-Iridiumsesquichlorür. Man erhält sie, jedoch stets in geringer Menge, wenn man die Lösung, aus welcher das Salz *a* heraus krystallisirt ist, mit vielem schwefligsaurem Kali vermischt und bis zu einem geringen Volumen einraucht, wo sie sich pulverförmig abscheidet. Man giebt das Salz auf ein Filter und wäscht es so lange mit destillirtem Wasser aus, bis das Waschwasser mit Chlorbaryum einen Niederschlag giebt, welcher sich vollkommen in Salzsäure auflöst. Diese Verbindung stellt im reinen Zustande *ein weisses, etwas krystallinisches* Pulver dar, das fast unlöslich in

Wasser und geschmacklos ist. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure leicht aufgelöst und in ein gelbes leichtlösliches prismatisches Salz verwandelt, in welchem 3 At. schwefliger Säure durch 3 At. Chlor ersetzt werden. Es löst sich in Kalilauge leichter als in Wasser und diese Lösung wird beim Erhitzen nach längerer Zeit zersetzt, indem sich blaues Iridiumoxydhydrat ausscheidet. Beim Erhitzen entweicht schweflige Säure und Schwefel, während Iridium und schwefelsaures Kali zurück bleiben. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,750 Grm. verloren bei 180° C. 0,075 Grm. Wasser; 0,750 verloren 0,078; also 10$\frac{2}{3}$ Aq.

			In 100 Theilen.
II.	1,350 Grm. trockener Substanz gaben	0,334 Ir	= 24,74 Ir
		0,856 $KOSO_2$	34,39 KO
	1,350 „ „ „ „ „ „	2,040 $BaOSO_2$	40,70 SO_2
		0,330 Irid.	
III.	1,176 Grm. „ „ „ „ „	0,286 Ir	24,33 Ir
		0,750 $KOSO_2$	34,46 KO
	1,350 „ „ „ „ „ „	0,986 $BaOSO_2$	40,47 SO_2
		0,332 Irid.	

Die Formel $3KOSO_2 + 3IrO2SO_2$ erfordert nach der Berechnung:

In 100 Theilen.		
24,15 Ir	=	1233,5 Ir
34,84 KaO		100,0 O
29,26 SO_2		1770,0 3KO
		2005,8 5SO_2
100,00		5109,3.

Die wasserhaltige Verbindung ist also:

$$3KOSO_2 + IrO2SO_2 + 5\,Aq.$$

So ungewöhnlich auch diese Zusammensetzung erscheint, so ist sie doch richtig, weil auch andere Platinmetalle, als: Osmium und Platin, ähnlich zusammengesetzte Verbindungen geben und die Zersetzung dieses Salzes durch Salzsäure für diese Formel spricht.

e) Doppelt-schwefligsaures Iridiumoxydul mit Chlorkalium $= 3KCl + IrO2SO_2$. Diese Verbindung entsteht, wenn man das vorhergehende Salz mit Salzsäure behandelt. Man erhält eine hellgelbe Lösung, aus welcher beim Abdampfen blassgelb Prismen krystallisiren. Das Salz ist sehr leichtlöslich in Wasser, hat einen stechenden, etwas süsslich zusammenziehenden Geschmack und zerlegt sich beim Glühen unter Entwickelung von schwefliger Säure in Iridium und ein Gemenge von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurde nur das relative Verhältniss des Iridiums zum Chlor und zur schwefligen Säure bestimmt, da die Menge des Kali's schon aus der Analyse des vorhergehenden Salzes bekannt war.

		In 100 Theilen.
1,276 Grm. wasserleeres Salz gaben	0,318 Irid	25,00 Irid
	0,798 $BaOSO_3$	17,33 SO_2
	1,365 AgCl	26,47 Cl.

Obige Formel erfordert in 100 Theilen:

25,00 Irid	=	1233,5	Irid
16,26 SO_2		100,0	O
26,91 Cl		802,3	$2SO_2$
		1470,0	3 K
		1328,0	3 Cl
		4933,8.	

2) *Verbindungen des Osmiums.*

a) Das Kalium-Osmiumchlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur von der schwefligen Säure nicht verändert. Uebergiesst man das fein geriebene Salz mit möglichst starker, wässeriger schwefliger Säure, so löst sich weniger von dem Salze darin auf als in destillirtem Wasser; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so erfolgt eine theilweise Zersetzung; sie färbt sich dunkelgrün von dem sich ausscheidenden schwarzen Osmiumoxyde, und filtrirt man hierauf die heisse Flüssigkeit, so krystallisirt, nach dem Erkalten, unverändertes Kalium-Osmiumchlorid heraus. Erhitzt man hingegen eine Lösung dieses Salzes mit schwefligsaurem Kali, so färbt sie sich anfangs dunkel-, später hell-rosenroth und wird zuletzt fast farblos; zugleich fällt ein weisser pulverförmiger Niederschlag heraus, welcher, gesammelt und gut ausgewaschen, das *doppelt-schwefligsaure Osmiumoxydul* mit *schwefligsaurem Kali* darstellt. Man erhält dieses Salz in reichlichster Menge und seine Darstellung gelingt besser als die der ähnlichen Verbindungen anderer Platinmetalle.

Seine Formel ist: $3KOSO_2 + OsO\,2SO_2 + 5$ Aq. Es stellt ein leichtes, magnesiaähnliches, weisses, schwach in's Rosenrothe spielendes Pulver dar, welches aus zarten, kleinen, schuppenförmigen Krystallen besteht. Es ist schwerlöslich in Wasser und hat fast keinen merklichen Geschmack; übrigens verhält es sich ganz so wie das Iridiumsalz, mit dem Unterschiede, dass es in der *Hitze bei 180° C.* schon zerlegt und schmutzig-violett von

Farbe wird, während das Iridiumsalz, ohne zerlegt zu werden, eine starke Hitze vertragen kann.

Die Analyse dieses Salzes liess sich auf ähnliche Weise bewerkstelligen als die der Iridiumsalze. Beim Bestimmen der schwefligen Säure, als ich das Salz mit salpeterhaltigem Natron oxydirte, erhielt ich eine Masse, welche sich fast vollständig mit rosenrother Farbe in Wasser löste (es war also osmigsaures Kali gebildet worden). Aus dieser Lösung liessen sich die Schwefelsäure und das Chlor auf die gewöhnliche Weise fällen, ohne dass das gelöste Osmium sich mit den Niederschlägen verband. Da man bei dieser Arbeit sehr von den Dämpfen der Osmiumsäure belästigt wird, so ist es von Interesse, ein Gegenmittel gegen die energischen Wirkungen dieser Säure zu kennen. Ein solches Mittel ist Schwefelhydrogen. Haucht man von diesem Gase etwas ein, so ist sogleich der heftigste Reiz spurlos verschwunden; doch wirkt dieses Gas nur gleich nach der Vergiftung; später ist seine Wirkung unbedeutend.

		In 100 Theilen.
I. 1,000 Grm. des bei 100° C. getr. Salzes gaben	0,221 Grm. Osmium	22,10 Os
	0,574 $KOSO_2$	30,95 KO
1,000 Grm. „ „ „ „ „ „ „	0,223 Osm	22,30 Os
	0,580 $KOSO_2$	31,35 KO
1,000 „ „ „ „ „ „ „ „	1,304 $BaOSO_3$	35,76 SO_2.

Obige Formel fordert in 100 Theilen:

21,90 Os	= 1244,5	Os
31,14 KO	100,0	O
35,20 SO_2	1770,0	3 KO
	2005,0	5 SO_2
	562,5	5 HO
	5682,0.	

b) Doppelt-schwefligsaures Osmiumoxydul mit Chlorkalium $3KCl + OsO\,2SO_2$.

Diese Verbindung erhält man beim Behandeln des obigen Salzes mit Salzsäure als ein braunrothes krystallinisches Salz von scharfem Geschmack und leichter Löslichkeit.

		In 100 Theilen.
1,002 Grm. des wasserleeren Salzes gaben	0,251 Os	= 25,00 Os
	0,670 $KOSO_2$	29,38 K
1,004 „ „ „ „ „ „	0,610 $BaOSO_3$	16,40 SO_2
	1,081 Ag Cl	26,75 Cl

Die obige Formel fordert:

In 100 Theilen.			
25.06 Os	=	1244.5	Os
29.76 K		100.0	O
16.16 SO_2		802.3	2 SO_2
26,85 Cl		1470 0	3 K
		1328.0	3 Cl
		4944,8.	

3) *Platinverbindungen.*

Das Platinchlorid wird bekanntlich von der schwefligen Säure unter Rothfärbung zu Chlorür reducirt; lässt man die reducirte Flüssigkeit, welche freie schweflige Säure enthält, längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich, wird anfangs gelb und zuletzt farblos. Hierbei wird ohne Zweifel schwefligsaures Platinoxydul gebildet. Sättigt man die entfärbte Flüssigkeit mit Kali, so nimmt sie wieder eine hellgelbe Farbe an und aus der eingeengten Lösung krystallisirt zuerst schwefelsaures Kali und dann ein Gemenge von Salzen, unter denen sich eine eigenthümliche Platinverbindung befindet, deren Reindarstellung mir bis jetzt nicht gelungen ist, da sie leichtlöslich und schwer von Beimengungen des Chlorkaliums und schwefelsauren Kali's zu trennen ist. Lässt man dieses Salz, welches sich anfangs leicht in Wasser löst, einige Zeit an einem warmen Orte stehen, so zerfällt es beim Wiederauflösen in ein weissgelbes, schwerlösliches, und in ein gelbes, krystallisirbares Salz. Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindungen bin ich noch nicht im Reinen; so viel ist aber gewiss, dass das weisse, schwerlösliche Salz zu der Kategorie der eben beschriebenen Salze gehört. Diesen Gegenstand werde ich nächstens wieder aufnehmen.

Das Kalium-Platinchlorid ist eben so schwerlöslich und unveränderlich in der schwefligen Säure bei gewöhnlicher Temperatur als das Osmiumsalz. Erhitzt man hingegen die Platinverbindung mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali, so löst sich das Platinsalz, wenn gleich etwas schwierig, in der Flüssigkeit, welche farblos wird. Beim Abdampfen scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, welcher gut ausgewaschen werden muss.

Die Substanz ist das *doppelt-schwefligsaure Platinoxydul mit schwefligsaurem Kali:*

$$3KOSO_2 + PtO\,2SO_2 + 2\tfrac{1}{2}\,Aq.$$

Sie ist dem Osmiumsalze sehr ähnlich, schwerlöslich, fast geschmacklos, nur schwerer als jenes, und enthält nur halb so viel Wasser. Gegen Salzsäure verhält sie sich anders als die vorhergehenden Salze, denn die schweflige Säure wird gänzlich ausgetrieben, und sie verwandelt sich in Kalium-Platinchlorid.

1,006 Grm. wasserleeres Salz gaben	0,248 Platin 0,655 $KOSO_3$		In 100 Theilen.
0,719 „ „ „ „ „	0,185 Pt 0,462 $KOSO_3$		24,20 Pt = 34,50 KO
1,054 „ „ „ „ „	0,254 Pt 1,520 $BaOSO_3$		39,77 SO_2.

Die Formel des Salzes verlangt in 100 Theilen:

24,10 Pt
34,84 KO
39,26 SO_2.

4) *Rutheniumverbindungen.*

Die schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf das Kalium-Rutheniumsesquichlorür ein. Uebergiesst man das gepulverte Salz mit jener Säure, so wird fast nichts darin gelöst, nur nimmt das Salz auf der Oberfläche eine isabellgelbe Farbe an. Erhitzt man eine Lösung jenes Salzes mit schwefligsaurem Kali, so entfärbt sie sich nicht, wie es bei den andern Chloriden geschieht, sondern sie nimmt eine mehr rothe Farbe an, und aus der Flüssigkeit scheidet sich ein wenig eines isabellgelben Niederschlages in Pulverform aus. Beim Abdampfen zur Trockene, Wiederauflösen und abermaligen Abdampfen schlägt sich noch etwas von diesem Präcipitate nieder; die Flüssigkeit bleibt selbst stark orangefarben tingirt. Wenn man das Abdampfen und Wiederauflösen sehr oft wiederholt, erhält man zuletzt einen fast weissen Niederschlag, der höchst wahrscheinlich mit den weissen Salzen der übrigen Platinmetalle gleiche Zusammensetzung hat. Ich hatte nicht Ruthenium genug, um diesen Körper in gehöriger Menge zur Analyse darzustellen.

Auch von der isabellgelben Verbindung erhielt ich nur sehr wenig, ungefähr ein Gramm; allein diese geringe Ausbeute war hinreichend, um mich von der Zusammensetzung dieses Salzes zu überzeugen, welche von der jener Salze abweicht, indem sie durch die Formel $KOSO_2 + RnO + SO_2$ ausgedrückt werden kann, denn:

			In 100 Theilen.
0,428 Grm. wasserfreie Substanz gaben	0,125 Grm. Ru	=	29,21 Ru
	0,218 K O S O_3		27,54 K O
0,482 „ „ „ „ „ „	0,142 Ru		29,46 Ru
	0,670 Ba O S O_3		38,24 S O_2.

Die obige Formel verlangt:

30,37 Ru	= 651,0 Ru	
27,52 K O	100,0 O	
37,40 S O_3	590,0 K O	
	802,3 S O_2	
	2143,3.	

Das Verhalten der Chloride des Rhodiums und Palladiums zur schwefligen Säure konnte ich wegen Mangel an einer gehörigen Menge Materials nicht untersuchen.

XLVII.

Ungarns Steinkohlen in chemisch-technischer Beziehung.

Von

C. M. Nendtvich in Pesth.

(Fortsetzung von Bd. XLI, S. 31.)

IV. Die Braunkohle von Brennberg).*

Das westlich 1½ Stunde von Oedenburg entfernte Kohlenwerk Brennberg baut auf einem im Glimmerschiefergebirge aufgelagerten Braunkohlenlager. Die Lagerung desselben ist folgende:

Unmittelbar auf dem Gneis und Glimmerschiefer liegt eine breiartig aufgelöste Glimmerschiefer-, Gneis- und Granitmasse mit deutlich erkennbaren, scharfkantigen, theilweise cubikschuhgrossen Bruchstücken dieser Gesteine, in einem Bindemittel von denselben Gesteinen, mit theilweise vorwaltendem Talkerdegehalt. Auf diesen liegt ein grauer, glimmerreicher, milder Sandstein, mit theilweise ganz aufgelösten Tegel- und Kohlenschichten wechselnd; auf diesem das in zwei Theile getheilte Kohlenlager. Ueber diesem liegt der Kohlenschiefer, mit Kohlenschichten von 1″—2′

*) Vorgetragen in der Versammlung ungarischer Naturforscher und *Aerzte in Oedenburg* im August 1847.

Mächtigkeit wechselnd, auf diesem der Hangendtegel und dann die Dammerde.

Das *Kohlenflötz* hat von seinem Ausgange an bis zum Puncte des jetzigen Baues eine sehr verschiedene Mächtigkeit. Es bildet nämlich eine oder eigentlich zwei Mulden, welche sich auf einigen Seiten sanft an's Gebirge anlegen und mit abnehmender Mächtigkeit bis zu Tage ausgehen, auf anderen Seiten jedoch sich im Gebirge der Art ausschneiden, dass das Hangende und Liegende sich zusammenlegt und sich die Kohle wie eine Linse ausbeisst.

Das *Hangende* besteht aus dem Kohlenschiefer, der in abwechselnden Lagen mit Tegel und Kohle in einer theilweise einklafterigen Mächtigkeit das nutzbare Lager bedeckt; darauf liegt ein deutlich schichtenweise gelagerter Tegel, der eine Mächtigkeit von 3 — 10° besitzt und in theilweise 45 — 50° geneigten Schichten dem Fallen des Kohlenflötzes folgt. Ueber demselben liegt die mit Quarzgeröllen gemengte Dammerde.

Die *Kohle* selbst, obwohl den geognostischen Verhältnissen nach Braunkohle, ist von guter, theilweise vortrefflicher Beschaffenheit und gleicht dem äussern Ansehen nach der schönsten Schwarzkohle von der alten Steinkohlenformation. Das Kohlenflötz ist nicht deutlich geschichtet, sondern fast durchaus derb und die einzelnen grossen Schichtungsflächen ohne alle Regelmässigkeit. Nur der südöstliche Theil, das Rudolphilager, ist theilweise erkennbar geschichtet, in der Mitte der Mächtigkeit durch eine Tegelschicht getrennt, obwohl die Kohle auf der anderen Seite theilweise gänzlich verworren und unregelmässig zusammengesetzt erscheint. Die grösseren Ablösungsflächen sind theilweise mit aufgelöster Kohle, sogenanntem Russ und Schiefer, gefüllt und geben daher sehr leicht zu Bränden Anlass, was nächst der bedeutenden Mächtigkeit von 10 — 20° auf dem stärksten Punct der Mulde den Bau sehr schwierig machte und noch jetzt sehr erschwert. Eine Cubikklafter solide Kohle giebt 70 — 90 Cent. grobe Kohle.

Obwohl die Kohle an einigen Stellen deutliche Holztextur zeigt, so hat man hier doch nie eine Spur von organischen Ueberresten gefunden; nur im Hangendtegel finden sich, obwohl äusserst selten, Abdrücke von Buchenblättern. Ausser verhältnissmässig wenig Schwefelkies findet sich weiter keine Verunreinigung in der Kohle. — Der Mangel an diesem, so wie die geringe Quan-

tität Schwefelkies und Abgang von Bitumen, macht die Kohle vor Allem zur Haus- und Kesselfeuerung vortrefflich geeignet; sie lässt sich jedoch nicht vercoaken.

Ueber das relative Alter und die geognostische Periode ihrer Entstehung lässt sich wegen Mangel an vorhandenen Daten wenig sagen, eben so wenig über die Art der Entstehung und Trennung des Lagers in 2 Theile, auf einem von allen Flötzformationen isolirten Glimmerschiefergebirge, eine deutliche, von Widersprüchen freie Ansicht fassen. Zwar deutet das Vorkommen von Blätterabdrücken im Hangendtegel auf ein sehr geringes Alter; unter diesem hinab jedoch fehlen alle Daten. Eben so wenig war es bisher möglich, sicher zu entscheiden, ob beide Theile verschiedene Lager oder, was wahrscheinlicher ist, Theile eines ursprünglich einzelnen Lagers waren, welches sich später in zwei Theile trennte. Uebrigens hängen beide durch Tegel und Schieferschichten zusammen und ihre Lagerung ist an manchen Stellen wegen der verworrenen Textur des Gebirges, wo häufig die Schichten zu 50 — 60° fallen, sehr schwer zu erkennen.

Ich lieferte hiermit die geognostische Beschreibung des Brennberger Kohlenlagers, wie mir dieselbe Herr Hartmann, Bergwerksbeamter daselbst, einschickte. Der Gefälligkeit desselben Herrn verdanke ich zugleich eine vollständige Suite der mit dem Brennberger Kohlenflötz in Verbindung stehenden Gebirgsarten, so wie die vorzüglichsten Varietäten der in beiden getrennten Lagern vorkommenden Kohlen.

Von diesen habe ich 4 verschiedene Exemplare, von jedem Lager 2, der chemischen Analyse unterworfen, von welchen ich, nebst der oryktognostischen Beschreibung die gewonnenen Resultate hiermit vorlege.

A. *Kohlen aus dem Rudolphilager.*

1) Farbe schwarz, Strich und Pulver braun, Glanz matt, Textur ausgezeichnet feinfaserig, Längenbruch schieferig, nach dem Verlauf der Fasern, Querbruch uneben, flachmuschelig. An den Absonderungsflächen sind deutliche Spuren von Schwefelkies wahrnehmbar, die Kohle übrigens an der Luft grösstentheils beständig.

Specifisches Gewicht: 1,285.

Zu feinem Pulver zerrieben und das Pulver in einem über geschmolzenes Chlorcalcium geleiteten ununterbrochenen Luftstrom bei + 100° getrocknet, verloren 3,881 Grm. an Gewicht 0,725, was in 100 Theilen einem Wassergehalt von 18,68 entspricht.

0,845 Grm. getrockneter Kohle in einem bedeckten Tiegel geglüht, verloren an Gewicht 0,415. Die Kohle enthält demnach in 100 Theilen 49,11 Gemengtheile durch Glühhitze austreibbare Bestandtheile. Der Rückstand war pulverig, ohne allen Zusammenhang. Die Kohle ist demnach eine Sandkohle und zur Coaksbereitung untauglich.

Elementaranalyse.

0,598 Grm. getrocknete Kohle gaben, verbrannt, 1,525 Grm. Kohlensäure und 0,251 Grm. Wasser und hinterliessen 0,014 Grm. Asche; diess entspricht 0,41598 Grm. C, 0,02788 H und 0,14014 O. Diess giebt auf 100 Theile reiner *aschenfreier* Kohle:

71,23	Kohlenstoff,
4,77	Wasserstoff,
24,00	Sauerstoff
100,00.	

Die Asche in Procenten berechnet, giebt für diesen Versuch 2,34.

In einem zweiten Versuche gaben 0,735 Grm. Kohle 1,850 Grm. Kohlensäure, 0,301 Wasser und hinterliessen 0,018 Grm. Asche. Diess entspricht 0,50512 C, 0,03344 H und 0,17844 O; oder in 100 Theilen reiner aschenfreier Kohle:

70,45	Kohlenstoff,
4,66	Wasserstoff,
24,89	Sauerstoff
100,00.	

Asche gab die Berechnung auf 100 Theile Kohle 2,44.

Aus diesen zwei Versuchen ergeben sich nun als Mittel:

Für den	Kohlenstoff	70,840
„ „	Wasserstoff	4,715
„ „	Sauerstoff	24,445
		100,000.

Für die Asche 2,39.

Der Schwefelgehalt der Kohle wurde auf folgende Weise bestimmt. 0,513 Grm. Kohle wurden mit der 7fachen Menge reinen Salpeters und der 12fachen Menge reinen kohlensauren Na-

ons gemengt, in einem Silbertiegel über der Lampe so lange hitzt, bis die Kohle gänzlich verbrannt war. Das Verbrennen ging langsam vor sich, wobei aller Schwefel zu Schwefelure verbrannte. Die geschmolzene Salzmasse wurde in Wasser fgelöst, die Lösung mit Salzsäure übersättigt, hierauf filtrirt und it Chlorbaryum versetzt. Hierdurch wurde alle Schwefelsäure s schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen, welcher auf dem Filter sammelt, ausgewaschen, getrocknet und daraus der Schwefelhalt berechnet wurde. — Die 0,513 Grm. Kohle gaben 0,034 Grm. hwefelsauren Baryt, was 0,00468 Grm. Schwefel entspricht, elche auf 100 Th. Kohle 0,91 Th. Schwefel geben.

2) Farbe schwarz, etwas dunkler als der vorigen; Strich id Pulver braun; Glanz matt, seidenartig; das Gefüge ausgeichnet feinfaserig, ähnlich dem des Ebenholzes; Längenbruch hieferig, nach dem Verlauf der Holzfasern; Querbruch dagegen eben, flaschmuschelig, gleich der vorigen; kaum bemerkbare uren von Schwefelkies. Hie und da Ockerflecken und kleine ps- (?) Krystalle.

Das specifische Gewicht: 1,300.

In anhaltendem trocknem Luftstrom bei + 100° getrocknet, rloren 3,491 Grm. 0,590 an Gewicht, was, auf 100 Theile bechnet, 17,00 p. C. natürlichen Wassergehalt der Kohle giebt.

0,936 Grm. Kohle verloren, im bedeckten Tiegel geglüht, 412 Grm. an Gewicht, was, auf 100 Theile berechnet, 44,02 p. C. ichtiger Bestandtheile entspricht.

Elementaranalyse.

Im ersten Versuche gaben 0,403 Grm. Kohle 1,043 Grm. hlensäure, 0,182 Grm. Wasser und hinterliessen 0,008 Grm. sche. Diess entspricht 0,28478 C, 0,02021 H und 0,09001 O, ler in 100 Theilen:

72,10	Kohlenstoff,
5,12	Wasserstoff,
22,78	Sauerstoff
100,00.	

Asche enthalten 100 Theile Kohle 1,98.

In einem zweiten Versuche gaben 0,504 Grm. Kohle 1,305 hlensäure, 0,233 Wasser und hinterliessen 0,011 Grm. Asche.

Diess entspricht 0.35631 C, 0,02588 H und 0,11081 O, oder in 100 Theilen:

72,27	Kohlenstoff,
5,25	Wasserstoff,
22,48	Sauerstoff
100,00.	

Für den Aschengehalt gab die Berechnung 2,18 p. C.

Aus diesen beiden Versuchen ergiebt sich als Mittel:

Für den Kohlenstoff	72,185
„ „ Wasserstoff	5,185
„ „ Sauerstoff	22,630
	100,000,

für die Asche 2,08 p. C.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurden 0,800 Grm. Kohle auf die oben angeführte Weise behandelt. Sie gaben 0,032 Grm. BaO, SO_3, was 0,0044 Grm. reinen Schwefels, oder in 100 Theilen 0,55 p. C. Schwefelgehalt entspricht.

B. *Kohlen des Josephilagers.*

3) Farbe, Strich und Pulver der vorigen; Glanz matter; Textur ebenfalls feinfaserig, jedoch nicht an allen Stellen gleich wahrnehmbar; Bruch schieferig, mit schichtenförmigen Absonderungen auch gegen den Verlauf der Fasern, diese unter verschiedenen Winkeln durchschneidend; Querbruch uneben, ebenfalls mit beinahe rechtwinkligen Absonderungen, so dass die Kohle grosse Neigung zu cubischen Absonderungen zeigt. Die Absonderungsflächen ziemlich stark mit Ocker, erdigen Bestandtheilen und glasglänzenden Krystallen (Gips?) überzogen. Dieselben Krystalle scheinen in die feinsten Spaltungen der Kohle einzudringen, so dass sie an allen Bruchflächen zum Vorschein kommen.

Specifisches Gewicht 1,289.

Wassergehalt 17,82.

Flüchtige Bestandtheile enthält die Kohle 47,00. Der Rückstand nach dem Glühen ist pulverig, ohne allen Zusammenhang; die Kohle daher eine Sandkohle.

Die

Elementaranalyse

lieferte folgende Resultate:

Im ersten Versuche gaben 0,361 Grm. Kohle 0,941 Grm. *Kohlensäure*, 0,170 Grm. Wasser und hinterliessen 0,008 Grm.

che. Diess entspricht 0,25692 Grm. Kohlenstoff, 0,01888 Was-rstoff und 0,07720 Sauerstoff, was, auf Procente berechnet, ebt:

72,78	Kohlenstoff,
5,35	Wasserstoff,
21,87	Sauerstoff
100,00.	

Asche 2,21.

Im zweiten Versuche gaben 0,521 Grm. Kohle 1,346 Kohlen-ure, 0,229 Wasser und hinterliessen 0,012 Grm. Asche. Diess tspricht 0,36750 Kohlenstoff, 0,02544 Wasserstoff und 0,11606 uerstoff, oder in 100 Theilen:

72,90	Kohlenstoff,
5,00	Wasserstoff,
22,80	Sauerstoff
100,00.	

Asche 2,30.

Aus diesen beiden Versuchen ergiebt sich als Mittel:

Für den	Kohlenstoff	72,490
„ „	Wasserstoff	5,175
„ „	Sauerstoff	22,335
		100,000,

für die Asche 2,255.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurden 0,654 Kohle f die oben angegebene Weise behandelt. Sie gaben 0,062 Grm. hwefelsauren Baryt, was 0,00855 Grm., oder in 100 Theilen 30 Grm. reinen Schwefels entspricht.

4) Ein zweites Stück Kohle aus demselben Lager der Unter-chung unterworfen, lieferte folgende Resultate:

Die Kohle der vorigen ähnlich, mit beinahe gänzlich zerstör-r Holztextur und glasglänzenden Längsstreifen durchzogen; Längen-uch schieferig; Querbruch uneben, mit vorwaltender Neigung zu chtwinkligen Absonderungen; häufig flachmuschelig und matter ettglanz. Die Absonderungsflächen gleich der vorigen mit erdi-n und ockerigen Bestandtheilen überzogen, die ebenfalls häufig n Miniaturkrystallen durchsäet sind.

Specifisches Gewicht 1,334.

Wassergehalt 17,10.

Im bedeckten Platintiegel erhitzt, verlor sie 54,00. Der ückstand war pulverig, die Kohle daher eine Sandkohle.

Elementaranalyse.

Im ersten Versuch gaben 0,448 Grm. Kohle 1,091 Kohlensäure, 0,196 Wasser und hinterliessen 0,021 Asche. Diess entspricht 0,29788 Kohlenstoff, 0,02177 Wasserstoff und 0,09735 Sauerstoff, was, auf 100 Th. aschenfreier Kohle berechnet, giebt:

71,44 Kohlenstoff,
5,22 Wasserstoff,
23,34 Sauerstoff
100,00.

Asche 4,69.

In einem zweiten Versuche gaben 0,630 Grm. Kohle 1,569 Kohlensäure, 0,245 Wasser und hinterliessen 0,029 Grm. Asche. Diess entspricht 0,42839 Kohlenstoff, 0,02988 Wasserstoff und 0,14273 Sauerstoff, was, auf Procente berechnet, giebt:

71,28 Kohlenstoff,
4,97 Wasserstoff,
23,75 Sauerstoff
100,00.

Asche 4,60.

Aus diesen zwei Versuchen ergiebt sich als Mittel:

Für den Kohlenstoff 71,360
„ „ Wasserstoff 5,095
„ „ Sauerstoff 23,545
100,000,
für die Asche: 4,645.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurden 0,593 Grm. Kohle nach der angegebenen Methode behandelt. Sie gaben 0,071 Grm. BaO, SO_3, was 0,00979 oder in 100 Th. 1,63 Schwefel entspricht.

Zur bequemern Uebersicht folgt hiermit die tabellarische Zusammenstellung der durch die vorstehende Untersuchung gewonnenen Resultate.

Fundort der Kohle.	Specifisches Gewicht.	Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Schwefel.	Wassergehalt.	Verlust durch Glühen.	Natur der Kohle.
1) Oedenburg. Rudolphilager	1,285	2,39	70,840	4,715	24,445	0,91	18,68	49,11	Braunkohle. Sandkohle.
2) dito dito	1,300	2,08	72,185	5,185	22,630	0,55	17,00	44,02	dito dito
3) Oedenburg. Josephilager	1,289	2,255	72,490	5,175	22,335	1,30	17,82	47,00	dito dito
4) dito dito	1,334	4,645	71,360	5,093	23,545	1,63	17,10	54,00	dito dito.

Vergleichen wir nun diese Resultate mit jenen der Graner, Banater und Baranyer Steinkohlenanalysen *), so finden wir folgende Verschiedenheiten:

	Oedenburger Kohle.	Graner und Komorner Kohle.	Banater Kohle.	Baranyer Kohle.
Spec. Gewicht	1,285— 1 334	1,347— 1,494	1,282— 1,423	1,291— 1,378
Aschengehalt	2,08 — 4,645	4,35 —10,995	1,605—10,53	2,91 —12,05
Kohlenstoffgehalt	70,840—72,490	67,495—71,895	82,545—85,48	83,765—89,695
Wasserstoffgehalt	4,715— 5,185	4,705— 5,190	4,350— 5,055	4,375— 5,09
Sauerstoffgehalt	22,335—24,445	23,255—27,800	9,650—13,105	5,27 —11,265
Schwefelgehalt	0,55 — 1,63	0,57 —10,83	0,20 — 0,94	0,90 — 5,53
Wassergehalt	17,00 —18,68	10,80 —12,61	2,65 — 3,63	1,04 — 1,67

Hiernach finden wir das geringste spec. Gew. bei den Banater Kohlen, das grösste bei den Graner. Zieht man jedoch aus den spec. Gewichten der einzelnen Kohlen das Mittel, so stellt sich diess für die Oedenburger = 1,302; für die Banater = 1,327; für die Baranyer = 1,338, und für die Graner Kohle = 1,400. — Der Aschengehalt ist ebenfalls am geringsten bei der Banater Kohle, am grössten bei der Baranyer. An Kohlenstoff ist am reichsten die Baranyer Kohle, am ärmsten die Graner. An Wasserstoff dagegen sind am ärmsten die Banater und Baranyer Kohlen. Nehmen wir jedoch das Verhältniss ihres Wasserstoffes zu dem des Sauerstoffes, so sind sie die an Wasserstoff reichsten, d. h. sie haben den grössten Ueberschuss über die zur Wasserbildung mit dem vorhandenen Sauerstoff nöthige Menge. Die allerreichsten sind die Baranyer Backkohlen, woraus denn doch nur hervorgeht, dass die backende oder nicht backende Eigenschaft der Kohlen von dem Verhältniss abzuhängen scheint, in welchem der Wasserstoff der Kohle zum Sauerstoff derselben steht.

Die geringste Menge Schwefel enthalten die Banater Kohlen, oft kaum eine bemerkbare Spur. Hierauf folgen die Oedenburger,

*) Dies. Journal XLI, 26.

nach diesen die Baranyer, endlich die Graner, welche in Bezug auf die Menge des Schwefelgehaltes alle übrigen übertreffen *).

Was den natürlichen Wassergehalt der Kohlen betrifft, so ist es, wie ich bereits in meiner ersten Arbeit erwähnt, auffallend, dass alle jene Kohlen, die von einem Lager stammen, wenn sie gleich von sehr verschiedenen Fundorten genommen wurden, einen zwischen sehr engen Grenzen schwankenden Wassergehalt besitzen. So schwankt z. B. der Wassergehalt der Oedenburger Kohle zwischen 17 — 18½ p. C.; der der Graner und Komorner Kohlen zwischen 10,80 und 12,61; der der Banater zwischen 2,65 und 3,63; endlich der der Baranyer zwischen 1,04 und 1,67. — Wovon nun dieser auf jeden Fall eigenthümliche Umstand abhänge und was diesen, nach den verschiedenen Lagern und Steinkohlengattungen so sehr variirenden Wassergehalt bedinge, lässt sich mit Gewissheit nicht bestimmen. Dass er jedoch mit dem Alter der Kohle, mit ihrem Kohlenstoffgehalt und mit der mehr oder weniger noch unveränderten Holztextur der Kohle in naher Beziehung steht, lässt sich nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen mit einiger Zuverlässigkeit behaupten. Indem nämlich der Wassergehalt der Oedenburger Kohle, welche ihren Eigenschaften nach zur jüngsten Steinkohle gehört und an welcher die ursprüngliche Holztextur noch am deutlichsten wahrnehmbar ist, bis 18½ p. C steigt, sehen wir ihn bei den Bara-

*) In Bezug auf den Schwefelgehalt der Kohlen ergab sich mir die sonderbare und auf jeden Fall überraschende Erscheinung, dass bei einigen sich der Schwefelgehalt höher herausstellte als der gesammte Aschengehalt der Kohle. Ich dachte anfangs einen Fehler in der Analyse begangen zu haben und wiederholte deshalb die meisten Versuche. Aber es stimmten zu meiner nicht geringen Ueberraschung die zweiten Versuche mit den ersten vollständig überein. Es fragt sich also, in welchem Zustand ist hier der Schwefel enthalten? Ist er als gediegener Schwefel oder als fester Schwefelkohlenstoff? Ich bin noch nicht im Stande, darüber ein entscheidendes Urtheil fällen zu können, indem ich die Bestimmung des Schwefelgehaltes erst in der allerjüngsten Zeit unternommen hatte und ich genöthigt bin, meine weiteren Versuche auf längere Zeit zu unterbrechen. Indessen könnte es möglich sein, dass ein grösserer Gehalt von schwefelsaurem Ammoniak die Veranlassung zu einem scheinbar höhern Schwefelgehalt gegeben, was um so leichter sein könnte, da die Graner Kohlen, die sich durch einen bedeutenderen Gehalt von Ammoniakalaun auszeichnen, sich auch durch die Anomalie *eines grössern Schwefelgehaltes* vorzüglich bemerkbar machten.

nyer Kohlen, an welchen jede organische Structur so sehr untergegangen ist, dass davon keine Spur zu sehen, und die in Bezug ihres Kohlenstoffgehaltes alle übrigen bedeutend übertreffen, bis auf 1 p. C. herabsinken.

Die Quantität der flüchtigen Bestandtheile einer Kohle hängt, wenn sie vollständig ausgetrocknet ist, vorzüglich von ihrem Sauerstoffgehalt ab, wozu dann das Seinige auch die Quantität der anorganischen Bestandtheile beiträgt. Demzufolge enthalten die grösste Menge flüchtiger Bestandtheile die Oedenburger Kohlen; hierauf folgen die Graner und Komorner Kohlen mit 31—40 p. C. flüchtiger Bestandtheile; nach diesen die Banater, deren flüchtige Bestandtheile zwischen 23 und 31 p. C. liegen; endlich die Baranyer Kohlen, mit einem Gehalt an flüchtigen Bestandtheilen von 13—23 p. C. Indessen ist hier zu bemerken, dass die Menge der durch erhöhte Temperatur ausgetriebenen flüchtigen Bestandtheile nach der Schnelligkeit, womit die Erhitzung geschieht, und nach dem Grad, bis zu welchem die Temperatur erhoben wird, sehr zu variiren pflegt.

Eben im umgekehrten Verhältniss befindet sich der Kohlenstoffgehalt der flüchtigen Bestandtheile, so dass er am grössten bei den Baranyer Kohlen ist, am geringsten aber bei den Oedenburger und Graner Kohlen. Hieraus erhellt zugleich der Grad der Anwendbarkeit einer jeden Kohle zur Gasbeleuchtung.

Bei der Bestimmung der *Heizkraft* einer Kohle muss auf verschiedene Umstände Rücksicht genommen werden. Es hängt nämlich dieser von dem Sauerstoff-, Aschen- und Wassergehalt der Kohle ab. Je weniger sie von allen diesen enthält, desto grösser ist ihr Heizwerth, und umgekehrt. Demzufolge müssen vorzüglich diese 3 Factoren bei der Bestimmung des Heizwerthes einer Kohle in Berücksichtigung genommen werden.

Ich befolgte bei der Bestimmung des Heizwerthes der Oedenburger Kohlen denselben Grundsatz, den ich in meiner ersten Abhandlung über Ungarns Steinkohlen angegeben. Es wurde nämlich zur Grundlage der Bestimmung des Heizvermögens die Quantität Sauerstoff angenommen, welche zur vollständigen Verbrennung der Kohle erforderlich ist. Wenngleich diese Art der Heizwerthbestimmung mit den Resultaten der Erfahrung nicht *ganz* genau übereinstimmen sollte, so weicht sie doch, bei ge-

nauer Berücksichtigung aller Umstände, sehr wenig von der Erfahrung ab.

Es erfordern demzufolge 100 Gewichtstheile bei + 100° getrockneter Oedenburger Kohle folgende Gewichtsmengen Sauerstoff, um zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen*):

1) Kohle aus dem Rudolphilager 197,10 Sauerstoff.
2) „ „ „ „ 206,72 „
3) „ „ „ Josephilager 207,37 „
4) „ „ „ „ 197,67 „

Hieraus ergeben sich als Mittel zur vollständigen Verbrennung von 100 Gewichtstheilen Oedenburger Steinkohlen 202,215 Gewichtstheile Sauerstoff.

Nimmt man daher die Heizkraft des Buchenholzes, welches auf 100 Gewichtstheile 134,24 Gewichtstheile Sauerstoff zur Verbrennung benöthigt, = 100, dann wird die Heizkraft der Oedenburger Kohlen durch folgende Zahlenwerthe ausdrückbar sein:

1) der Kohle aus dem Rudolphilager durch die Zahl 146,88,
2) „ „ „ „ „ „ „ „ 154,04,
3) „ „ „ „ Josephilager „ „ „ 154,52,
4) „ „ „ „ „ „ „ „ 147,29,

woraus sich wieder als mittlerer Heizwerth die Zahl 150,68 herausstellt, während der Heizwerth der Graner und Komorner Kohlen durch die Zahl 137,49, der Baranyer durch die Zahl 179,35, der Banater durch die Zahl 180,84 repräsentirt wird.

Diese Zahlen drücken demnach den Heizwerth der bei + 100° getrockneten Steinkohlen aus. Da jedoch die verschiedenen Brennmaterialien nie im vollkommen trocknen Zustande angewendet werden, ihr Wassergehalt aber einen sehr wesentlichen Einfluss auf ihren Brennwerth ausübt, so ist es durchaus nöthig, dass man bei der Bestimmung desselben auf jenen Rücksicht nehme. Indessen übt der Wassergehalt des Brennmaterials auf dessen Heizwerth nicht nur in sofern einen wesentlichen Einfluss aus, dass er das Gewicht des Brennmaterials vergrössert, ohne den eigentlichen Brennstoff selbst zu vermehren, sondern wirkt auch in sofern nachtheilig darauf, dass das vorhandene Wasser zur Verflüchtigung eine gewisse Menge Wärme erfordert, die es

*) In dieser, so wie in jeder der folgenden Bestimmungen ist auf den Aschengehalt sowohl der Kohle als des Holzes stets Rücksicht genommen worden.

dem Brennmaterial während dem Brennen entzieht. Hieraus ist zum *Theil* der Umstand zu erklären, warum man mit Holz nie die hohe Temperatur zu erzeugen im Stande ist, die man mit Braunkohlen erzielen kann; warum man mit diesen nie die, welche man mit Schwarzkohlen, und mit diesen nie die Temperatur hervorbringen kann, die man mit dem Anthracit oder Coaks zu erzeugen im Stande ist, selbst wenn der Kohlenstoffgehalt in wasserfreien Zustande bei allen der gleiche wäre. Nimmt man nun auf alle diese Umstände Rücksicht, so stellt sich der mittlere Heizwerth der Oedenburger Kohle = 133,22, der der Grosr und Komorner = 132,00, der der Banater = 191,79, endlich der der Baranyer = 194,34.

Aus allen diesen durch vorstehende Untersuchung erlangten Resultaten ist nun die technische Anwendbarkeit der Oedenburger Steinkohlen leicht anzugeben. Sie ist demnach zur Kesselfeuerung, so wie zum gewöhnlichen Hausgebrauch ausgezeichnet, wozu sie vorzüglich durch ihren geringen Aschen- und Schwefelgehalt tauglich wird. Eben so lässt sie sich zum Gaspuddeln verwenden, obwohl der geringere Kohlenstoffgehalt ihres Gases und ein grösserer Wassergehalt derselben sie dazu weniger geeignet macht als die kohlenstoffreichen Back- und Sinterkohlen. Aus demselben Grunde ist sie wahrscheinlich auch zur Gasbeleuchtung nicht recht verwendbar, obwohl ihr geringer Gehalt an Schwefel ihre Anwendung sonst empfehlen würde. Dagegen ist sie als Sandkohle zur Coaksbereitung durchaus nicht verwendbar, was auch ihre Anwendbarkeit zur Gasbeleuchtung bedeutend beschränkt; nicht minder ist sie als Schmiedekohle nicht recht verwendbar u. s. w.

XLVIII.

Ueber die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die Sauerstoffsäuren.

Von

Ch. Leconte.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI, p. 180.)

Die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die Sauerstoffsäuren ist noch nicht allgemein untersucht worden; wir besitzen nur eine Abhandlung von Baudrimont über die Bildung der Chlorstickstoffsäure durch gegenseitige Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure im Wasser, und eine Beobachtung ferner von Millon, dass Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung auf Salpetersäure sei, die vorher durch salpetersauren Harnstoff von der Untersalpetersäure befreit und mit dem Doppelten ihres Volumens an Wasser verdünnt worden war.

Ich glaube deshalb, dass meine Untersuchungen nicht ganz ohne Interesse sein werden.

Der Apparat, den ich zur Untersuchung der Einwirkung der Hydrothionsäure auf Salpetersäure anwendete, ist ein sehr einfacher. Er besteht aus einem Ballon, der mit einer Waschflasche in Verbindung steht; letztere ist mit einer zweiten Flasche verbunden, an welcher eine zum Auffangen der Gase geeignete Röhre angebracht ist. Nachdem der Apparat auf diese Weise zusammengestellt worden ist, bringt man in den Ballon Stückchen von Schwefelantimon und Salzsäure und in die Waschflasche Kalkmilch. Der Ballon wird auf einen Ofen gesetzt, in welchem sich einige Kohlen befinden; nachdem alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben worden ist, legt man die zweite Flasche an, welche 85 Grammen Salpetersäure von 36° enthält, die man vorher durch salpetersauren Harnstoff von der Untersalpetersäure gereinigt hat. Man hält diese Flasche sorgfältig in Wasser von 18—20° Temperatur.

Beim Eintreten der ersten Blasen Schwefelwasserstoffgas in die Salpetersäure bemerkte ich eine grosse Anzahl von Bläschen, die von verschiedenen Puncten der Flüssigkeit aufstiegen;

zu gleicher Zeit schied sich Schwefel aus, welcher suspendirt blieb; die Luft in der Flasche färbte sich orangegelb, während die Salpetersäure sich ziemlich intensiv grün färbte, so dass sie das Licht nicht mehr hindurch liess; nach und nach wurde diese Färbung schwächer und der Schwefel vereinigte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer Masse. Die Einwirkung wurde fortgesetzt, bis der Schwefelwasserstoff, ohne verändert zu werden, durch die Salpetersäure ging, was nach ungefähr 24 Stunden geschah.

Der durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Salpetersäure erhaltene Schwefel erscheint als eine schwammige, rein gelbe, undurchsichtige Masse. Nachdem er durch Waschen von der eingeschlossenen sauren Flüssigkeit befreit worden ist, hat er, obgleich auf kaltem Wege dargestellt, alle die elastischen Eigenschaften des zähen Schwefels, welchen man durch Schmelzen und nachheriges Giessen in kaltes Wasser darstellt. Unter den Bedingungen, unter welchen ich aber operirte, erhob sich die Temperatur nicht über 20—25°; die chemische Reaction war also in diesem Falle zum Hervorbringen einer Erscheinung hinreichend, die, unter den gewöhnlichen Umständen, eine Temperatur von ungefähr 250° erfordert.

Ich bewahrte diesen Schwefel acht Tage lang in Wasser auf; nach Verlauf dieser Zeit war er immer noch etwas elastisch und seine Farbe war heller geworden.

Die Gasarten, welche sich bei dieser Operation entwickeln, sind je nach dem Zeitpunct verschieden, bei welchem sie aufgefangen wurden; im Anfange und ungefähr während drei Stunden bestehen sie aus einem Gemenge von Stickstoffoxyd und Untersalpetersäure; allmählig verschwindet letztere und wird durch Schwefelwasserstoff ersetzt. Wir werden sogleich sehen, dass die Gegenwart des einen dieser Gase in einem Gemenge die Gegenwart des andern ausschliesst.

Das Gemenge von Stickstoffoxyd und Schwefelwasserstoff, welches sich während der übrigen Operation bildet, bietet ein sehr merkwürdiges Phänomen dar; indem es durch das Wasser geht, zersetzt es sich zum Theil; der gebildete Schwefel macht etzteres milchig; die Blasen aber, die auf der Oberfläche des *Wassers* platzen, bilden, wenn die Luft ruhig ist, sehr schöne *regelmässige* Ringe, die denen ähnlich sind, welche das Phosphor-

wasserstoffgas beim freiwilligen Entzünden bildet. Diese Erscheinung lässt sich leicht durch die Einwirkung der Untersalpetersäure auf Schwefelwasserstoff erklären. Denn da beide Gase nicht ohne Zersetzung mit einander gemengt werden können und jede Blase ein Gemenge von Schwefelwasserstoff mit Stickstoffoxyd ist, so reagirt die Luft durch ihren Sauerstoff auf das letztere und verwandelt es in Untersalpetersäure, welche dann ihrerseits den Schwefelwasserstoff zersetzt; weil sich aber diese Reaction nur auf diejenigen mittleren und peripherischen Theile erstreckt, welche mit der Luft in Berührung sind, so bilden sich daraus die erwähnten Ringe.

Untersalpetersäure und Schwefelwasserstoff können nicht ohne Zersetzung gemischt werden. Folgende Versuche beweisen es zur Genüge. Nimmt man eine Glocke, die ein Gemenge von Stickstoffoxyd und Schwefelwasserstoff enthält, so zersetzen sich die Gase nicht unmittelbar; lässt man aber einige Blasen Sauerstoff hinzuströmen, so färben sich die Gasarten, es setzt sich Schwefel an den Wänden der Glocke ab und die Färbung verschwindet; eine neue Menge von Sauerstoff bringt dieselbe Erscheinung von Neuem hervor, was man so oft wiederholen kann, bis der Schwefelwasserstoff gänzlich verschwunden ist.

Die Industrie könnte grossen Vortheil aus diesem merkwürdigen Verhalten des Stickstoffoxydes ziehen. Frankreich z. B. hat keinen Schwefel, aber grosse Mengen von schwefelsaurem Kalk; würde letzterer durch Kohle zersetzt und das feuchte Schwefelcalcium seinerseits durch Kohlensäure aus einem Ofen zerlegt, so würde Schwefelwasserstoff gebildet werden. Leitete man nun dieses Gas in eine Kammer, die Luft und Stickstoffoxyd enthielte, so würden Wasser und Schwefel erzeugt werden, so dass eine kleine Menge Stickstoffoxyd, wie bei der Schwefelsäurefabrication, hinreichend wäre, eine grosse Menge der angewendeten Körper umzuwandeln.

In dem Lehrbuche von Berzelius findet man angegeben, dass Stickstoffoxyd und Schwefelwasserstoff sich gegenseitig zersetzen, und dass sich Ammoniumsulfhydrat und Stickstoffoxydul bildeten. Diese Reaction ist richtig, wenn die Gase feucht sind; sind sie aber trocken, so reagiren sie nicht auf einander.

Die von der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Salpetersäure herrührende Flüssigkeit wurde vom Schwefel getrennt

und mit dem Waschwasser des letzteren vereinigt; das Ganze wurde in der Wärme mit kohlensaurem Baryt gesättigt, bis zum Erscheinen eines leicht ammoniakalischen Geruches; es wurden einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt, um die Flüssigkeit zu neutralisiren, und filtrirt; der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wurde gewaschen und alle zusammengegossenen Flüssigkeiten bis auf 100 Grm. verdampft. Sie wurden dann der freiwilligen Verdunstung überlassen; der krystallisirte Rückstand, einige Stunden lang bei 45° erwärmt, wog 3,80 Grm.

Die Analyse zeigte, dass dieses Salz fast ganz aus schwefelsaurem Ammoniak bestand und nur eine so geringe Menge salpetersaures Salz derselben Base enthielt, dass schwefelsaures Eisenoxydul sich bei Gegenwart dieses Salzes und Schwefelsäure kaum färbte.

Alle die angegebenen Erscheinungen bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf reine Salpetersäure finden auch bei Anwendung von käuflicher Salpetersäure statt.

Schlüsse.

1) Schwefelwasserstoffgas zersetzt reine Salpetersäure von 36°;
2) die entstehenden Gase sind nur Stickstoffoxyd und Untersalpetersäure;
3) Stickstoffoxyd und Schwefelwasserstoff in trockenem Zustande sind ohne Einwirkung auf einander;
4) Untersalpetersäure zersetzt Schwefelwasserstoffwasser, bildet Wasser, Schwefel und geht in Stickstoffoxyd über;
5) Schwefelwasserstoff giebt bei seiner Einwirkung auf Salpetersäure schwammigen Schwefel, der gelb, undurchsichtig und elastisch ist;
6) bei derselben Reaction bildet sich noch Schwefelsäure und Ammoniak;
7) sämmtliche Salpetersäure wird zersetzt.

XLIX.

Ueber ein neues Reagens für Ozon.

Aus

einem Briefe von **Schönbein** an **Faraday.**

(Philosophical Magazine, September 1847, *p.* 176.*)*

Ohne Zweifel wird Ihnen die Eigenthümlichkeit der Tinte auffallen, mit welcher dieser Brief geschrieben ist, und ich bin besorgt, Sie möchten dieselbe für ein wahrhaft schlechtes Product halten. Obgleich Sie ärgerlich über ihre seltsame Farbe sein werden, wird dieselbe doch gerechtfertigt sein, wenn ich Ihnen versichere, dass, so lange auch die Schreibekunst ausgeübt wurde, man doch noch nie einen Brief mit derartiger Tinte schrieb. Bei wiederaufgenommenen Versuchen über das Ozon fand ich unter Anderem, dass alle Mangansalze, in ihrer Auflösung sowohl, als auch im festen Zustande, durch Ozon in der Art zersetzt werden, dass Mangansuperoxydhydrat erzeugt und die Säure in Freiheit gesetzt wird. Um nochmals auf die Tinte zurückzukommen, bemerke ich, dass diese Zeilen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul geschrieben worden sind. Nach dem Trocknen des Geschriebenen wurde das Papier in eine weite Flasche gebracht, die stark vermittelst Phosphor ozonisirt worden war. Nach einigen Minuten kam das Geschriebene zum Vorschein, und je länger man die Einwirkung des Ozons fortsetzte, desto dunkler wurde die Schrift. Schwefligsaures Gas verbindet sich leicht mit Mangansuperoxyd zu einem farblosen, schwefelsauren Salze; die Schrift wird daher augenblicklich verschwinden, wenn man sie in Luft bringt, die jene Säure enthält; es liegt in der Natur der Sache, dass die Schrift, bei nochmaligem Aussetzen in ozonisirte Luft, wieder zum Vorschein kommt. Alles diess ist nichts als Spielerei; der Gegenstand ist aber, vom wissenschaftlichen Standpuncte aus betrachtet, interessant, in sofern Streifen von weissem Filtrirpapier, mit einer schwachen Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul getränkt, uns ein gutes und sicheres Reagens geben, vermittelst dessen es uns leicht ist, die Identität des auf chemischem, auf galvanischem und elek-

trischem Wege dargestellten Ozons zu beweisen und die stete Gegenwart des Ozons in der atmosphärischen Luft darzuthun. Es gelang mir, das Reagenzpapier im elektrischen Lichtbüschel, im ozonisirten Sauerstoffgas aus elektrolysirtem Wasser erhalten, und endlich in mit Phosphor ozonisirter, atmosphärischer Luft braun zu machen. Da die im elektrischen Lichtbüschel erzeugte Menge Ozon so äusserst gering ist, so erfordert es einige Zeit, um das Reagenzpapier zu bräunen.

C. F. Schönbein.

L.

Entwässerung des ersten Schwefelsäurehydrats.

Von

Ch. Barreswill.

(Comptes rendus, XXV, p. 30.)

(Auszug.)

Das Verfahren, welches seiner Kostbarkeit wegen keinen praktischen Werth beanspruchen kann, ist nur in theoretischer Beziehung von Interesse. Man verfährt in folgender Weise:

Man mischt Vitriolöl, wie es im Handel vorkommt (66°), mit wasserfreier Phosphorsäure und lässt einige Zeit zur Einwirkung. Die Mischung beider Säuren erfolgt unter Temperaturerhöhung und es entweichen gleich anfangs einige Säuredämpfe, was man jedoch durch Kaltstellen des Gefässes verhüten kann. Bei der Destillation des Gemisches, welche völlig wie die mit Nordhäuser Vitriolöl gehandhabt wird, entweicht wasserfreie Schwefelsäure; glasige gewässerte Phosphorsäure bleibt im Rückstande.

Eine Eigenthümlichkeit des Gemisches beider Säuren zeigt sich in der Indifferenz desselben gegen organische Stoffe, wie Papier, Baumwolle, welche doch von der reinen Schwefelsäure sofort zerstört werden.

LI.

Ueber den Process der englischen Roheisenbereitung.

Von

R. Bunsen und **L. Playfair.**

(Schluss.)

III. Anwendung der Gichtgase zu technischen Zwecken.

Wir haben uns in diesem Abschnitte zunächst mit dem Nutzeffect zu beschäftigen, welcher sich durch eine zweckmässige Verwendung der Ofengase als Brennmaterial erreichen lässt. Der technische Werth derselben hängt dabei nicht sowohl von der daraus zu erzeugenden Wärmemenge, als vielmehr von dem bei ihrer Verbrennung erreichbaren Temperaturmaximum ab. Diese beiden Grössen lassen sich aus der Zusammensetzung der einzelnen Gasgemenge, wie sie sich für die verschiedenen Tiefen des Ofens ergeben hat, leicht berechnen. Man würde indessen in einen grossen Irrthum verfallen, wenn man die auf diesem Wege ermittelten Werthe in allen Fällen für den Ausdruck *des mittleren* Nutzeffectes halten wollte, der bei einer Anwendung der Gase im Grossen überhaupt erreichbar ist. Ein solcher Schluss kann vielmehr nur dann als gerechtfertigt erscheinen, wenn die bei den Analysen gefundenen Zahlen zugleich als Durchschnittswerthe gelten können. Wie wenig indessen diese Bedingung bei den sämmtlichen von uns untersuchten Gasgemengen als erfüllt betrachtet werden kann, ergiebt sich aus den oben angestellten Betrachtungen. Wir haben namentlich dort gesehen, dass gerade in einer Tiefe von 14 Fuss, wo sich der Gehalt an brennbaren Bestandtheilen am reichsten herausstellt, diese Bedingung am wenigsten erfüllt ist.

Selbst noch für das oberste Gasgemenge, dessen Bestandtheile *den obwaltenden* Verhältnissen zufolge als am innigsten

gemischt betrachtet werden können, ergiebt sich ein Brennwerth, welcher den aus der Zusammensetzung der Ofenmaterialien und den Destillationsproducten der Kohlen selbst abgeleiteten um mehr als ein Drittel übersteigt. Um daher den aus der Zusammensetzung der Gase für die Praxis gezogenen Schlüssen eine unumstössliche Begründung zu geben, wollen wir nur von den früher aus den Ofenmaterialien berechneten Resultaten ausgehen, welche die Grenze angeben, bis zu welcher der Brennwerth der Gase möglicher Weise herabsinken kann. Wir werden dadurch auf sichere Durchschnittszahlen geführt und können mit völliger Zuversicht darauf rechnen, dass die im Grossen zu erlangenden Resultate sich noch bei weitem günstiger herausstellen werden, als sie sich aus der Rechnung ergeben.

Unsere Versuche haben zunächst gezeigt, dass die gesammte Luftsäule, welche den Ofen in einer Tiefe von 24 Fuss bis an die Gicht durchströmt, aus Gasen besteht, welche selbst noch nach ihrer völligen Abkühlung mit Leichtigkeit verbrennen. Der an jedem Puncte bis zu dieser Tiefe geschöpfte Luftstrom ist daher zu einer Verwendung als Brennmaterial geeignet. Die Ableitung desselben aus einer bedeutenderen Tiefe erscheint aber aus dem Grunde verwerflich, weil dadurch die ganze Wärme, welche zur Unterhaltung des Vercoakungsprocesses erforderlich ist, dem oberen Theile des Ofens entzogen werden würde. Einer Abführung aus dem obersten Theile des Ofens steht dagegen um so weniger ein Hinderniss im Wege, als dieselben an diesem Puncte die gesammten brennbaren, gasförmigen Destillationsproducte bereits enthalten. Die Benutzung der Gase wird durch diesen Umstand ausserordentlich erleichtert, weil dadurch alle die Schwierigkeiten hinwegfallen, welche die Verwendung der Gase aus Holzkohlenöfen mit sich bringt. Der Destillationsraum liegt nämlich dem Reductionsraume bei diesen letzteren Oefen bedeutend näher, und der im Verhältniss zur Kohle in weit grösserer Menge angewandte Kalkstein und Eisenstein erzeugt einen so bedeutenden Gehalt an Kohlensäure, dass die Gase erst unterhalb der Ofenregion, wo die Reduction und Kohlensäureentwickelung grösstentheils vollendet ist, den zu ihrer Anwendbarkeit als Brennmaterial erforderlichen Gehalt an brennbaren Bestandtheilen erreichen. Eine Ableitung derselben unterhalb dieses Reductionsraumes muss aber nothwendiger Weise in den sämmtlichen Processen des Ofens die

grössten Störungen herbeiführen, die man in Deutschland allein dadurch zu vermeiden gewusst hat, dass man dem Ofen nur einen kleinen Theil des glühenden Luftstroms zu entziehen pflegt, den grösseren Theil aber zur Unterhaltung des Ofenprocesses opfert. Man wird daher leicht die ungleich grösseren Vortheile ermessen können, die man sich von den Gasen der mit Steinkohlen betriebenen Oefen, wie sie in England gebräuchlich sind, versprechen darf.

Die Ableitung der Gase ist schon in den mit Holzkohlen betriebenen Hohöfen ohne praktische Schwierigkeiten ausführbar. Man pflegt dieselbe in Deutschland vermittelst eines in der Mauer des Ofenschachts angebrachten ringförmigen Canals zu bewerkstelligen, der mit einer nach unten offenen schrägen Ueberdachung versehen ist, um eine Verstopfung durch die Ofenmaterialien zu verhindern. Die Gase strömen bei völlig offener Gicht von selbst durch diesen Canal, obgleich ihre Pressung so unbedeutend ist, dass sie sich kaum durch ein Wassermanometer nachweisen lässt. Die grosse Windpressung, welche man bei den englischen Oefen anzuwenden pflegt, liess uns daher vermuthen, dass die darin aufsteigende Gassäule sich in einem bei weitem comprimirteren Zustande befinden würde. Diese Vermuthung hat sich bei einer Reihe von Messungen, die wir an dem zur Aufsammlung der Gase benutzten Ableitungsrohre angestellt haben, vollkommen bestätigt. Der Druck der Gase, in Wasserhöhe und englischem Maass gemessen, verhielt sich in den verschiedenen Tiefen des Ofens wie folgt:

5	Fuss	0,12	Zoll,
8	„	0,40	„
11	„	1,10	„
14	„	1,6	„
20	„	1,8	„
23	„	4,7	„
24	„	5,1	„

Man sieht daher, dass dieser Druck selbst unmittelbar unter den obersten Schichten der Ofenmaterialien noch bei weitem bedeutender als derjenige ist, welcher in den deutschen Hohöfen zur Ableitung der Gase ausreicht.

Es ergiebt sich daher,

dass die aus den englischen Steinkohlenhohöfen entweichenden Gase sich vorzugsweise zur Verwendung als Brennmaterial eignen, weil ihre vollständige Ableitung ganz

besonders leicht und ohne alle Störung des Ofenganges geschehen kann.

Wir haben früher bewiesen, dass bei dem Alfretonhohofen unter den ungünstigsten Verhältnissen immer noch 81,54 p. C. Brennmaterial an der Ofenmündung verloren gehen. Da nun in dem erwähnten Ofen in 24 Stunden ungefähr 14 Tons Kohlen verbrannt werden, so ergiebt sich ferner,

dass bei dem unseren Versuchen zum Grunde gelegten Ofen in 24 Stunden mindestens 11,4 Tons Steinkohlen als vortrefflich nutzbares, gasförmiges Brennmaterial bisher verloren gegangen sind.

Die bei der Verbrennung der Gase des Alfretonhohofens erreichbare Temperatur haben wir oben zu 1695,2° C. berechnet.

Bei dieser Berechnung ist auf den Wassergehalt der Gase nicht Rücksicht genommen. Geht man von der gewiss noch zu geringen Annahme aus, dass die Gase 12 Wasserdampf auf 100 trockenes Gas enthielten, wie die von Ebelmen untersuchten Gichtgase von Clerval, so würde die Verbrennungs-Temperatur statt der berechneten nur 1237° C. betragen. Es fragt sich daher, ob es vortheilhafter ist, die Gichtgase heiss mit ihrem Wasserdampfe, oder abgekühlt ohne denselben, zu verwenden. Bei dem Veckerhagener Hohofen, so wie überhaupt bei den kleineren mit Holzkohlen betriebenen Oefen, ist diese Frage von geringerer praktischer Bedeutung, weil die Gase hier schon bei 5 Fuss Tiefe unter der obersten Kohlengicht trocken sind. Bei den grossen englischen Steinkohlenhohöfen dagegen ist sie bei weitem wichtiger, da die Gase hier erst bei 17 Fuss Tiefe von Wasserdampf befreit auftreten. Ihre Ableitung in dieser Tiefe würde den ganzen Vercoakungsprocess stören und daher eine praktische Unmöglichkeit in sich schliessen. Sie können daher nur mit Wasserdampf beladen aus dem Ofen erhalten werden. Es ist mithin zu ermitteln, ob ihre Verwendung in diesem Zustande oder nach ihrer Abkühlung am vortheilhaftesten ist. Eine einfache Berechnung, die ich hier übergehen zu können glaube, zeigt, dass wasserhaltiges Gas von 458° C. und wasserfreies von 0° dieselbe Flammentemperatur 1695° C. geben. Kaltes wasserfreies Gas und auf 458° C. erhitztes besitzen also einen gleichen Werth in Beziehung auf die Temperaturhöhe ihrer Flammen. Mit diesem Resultate aber ist die Entscheidung der praktischen Frage gegeben. Man wird

bei den englischen Steinkohlenhohöfen die Gase abgekühlt, oder noch besser, nach ihrer Abkühlung wieder erhitzt, verwenden müssen. Ihre Flammentemperatur wird durch dieses Mittel leicht über 2000° C. zu bringen sein.

Die Gase der Steinkohlenhohöfen enthalten einen sehr werthvollen Bestandtheil, der den Holzkohlengasen fast gänzlich mangelt. Sie sind nämlich so reich an Ammoniak, dass sich die Gegenwart dieser Verbindung besonders in den tieferen Theilen des Ofenschachts schon durch den Geruch zu erkennen giebt. Wir haben daher unsere Aufmerksamkeit auf diesen Bestandtheil ganz besonders gerichtet und dabei die Ueberzeugung gewonnen, dass die Verwerthung desselben nicht nur möglich, sondern auch auf die einfachste Weise ausführbar ist. Man wird dieses Ammoniak mit grosser Leichtigkeit in der Form von Salmiak gewinnen können, wenn man die Gase vor ihrer Verwendung als Brennmaterial durch einen geeigneten, mit Chlorwasserstoffsäure versehenen Condensationsraum leitet. Ein erheblicher Absatz von Theer dürfte bei einer solchen Condensation kaum zu befürchten sein, da diess Destillationsproduct in die glühenden Ofenmaterialien stets zurückfliesst und darin eine so erhebliche Zersetzung erleidet, dass wir bei unseren Versuchen in dem zur Abführung der Ofengase von uns während eines Zeitraums von 12 Stunden benutzten Rohre kaum Spuren davon angetroffen haben, obgleich die Temperatur dieses gegen 30 Fuss über den Ofen hervorragenden Rohres kaum merklich höher war als die der umgebenden Luft. Lässt man die durch Condensation des Ammoniaks erhaltene Salmiakflüssigkeit fortwährend in die Pfanne eines geeigneten Flammenofens fliessen, in welchem man einen kleinen Theil des Gasstromes über der Oberfläche der Flüssigkeit verbrennen lässt, so wird man durch eine zweckmässige Regulirung des Zuflusses der Flüssigkeit und des verbrennenden Gasstromes den Abdampfungsprocess leicht so reguliren können, dass man den Salmiak in einer fortwährend abfliessenden, concentrirten Lösung als metallurgisches Nebenproduct erhält, zu dessen Gewinnung mithin weder ein Mehrbedarf an Brennmaterial, noch eine in Betracht kommende Vermehrung des Arbeitslohns erfordert wird.

Es ist daher von der höchsten Wichtigkeit, die Menge des Salmiaks festzustellen, welche man aus den Hohöfen auf diesem *Wege gewinnen zu können* hoffen darf. Es genügt, zu diesem

Behufe nur die Ammoniakmenge zu ermitteln, welche in den Destillationsproducten der Steinkohlen sich findet. Da dieser Bestandtheil, wie wir uns durch besondere Versuche zum Ueberfluss überzeugt haben, unter dem Einflusse der übrigen im Ofenschachte vorhandenen glühenden Producte nicht die mindeste Zersetzung erleidet, so muss sich derselbe in den entweichenden Ofengasen unverändert wiederfinden. Wir haben daher diese Ammoniakmenge bei verschiedenen Proben der Alfretonkohlen dadurch bestimmt, dass wir dieselben entweder für sich oder mit Natronkalk der Destillation unterwarfen und in dem dadurch erhaltenen flüssigen Producte das Ammoniak auf die gewöhnliche Weise mit Platinchlorid bestimmten.

I. 2,887 Alfretonkohlen auf diese Weise mit Natronkalk geglüht, lieferten 0,0801 Platinsalmiak.

II. Der Versuch mit 5,687 einer anderen Probe wiederholt, ergab 0,175 Platinsalmiak.

III. 20,455 Grm. derselben Kohlen ohne Natronkalk für sich in der Weise destillirt, dass die Destillationsproducte über die glühenden Kohlen streichen mussten, gaben ein in Salzsäure aufgefangenes Destillat, welches nach Trennung des Theers u. s. w. 0,7681 Grm. Platinsalmiak lieferte. Demnach wurden an Salmiak erhalten:

Aus 100 Theilen Alfretonsteinkohlen.

Nach Versuch	I	0,666
„ „	II	0,739
„ „	III	0,902
im Mittel		0,769.

Da nun bei dem Alfretonofen in 24 Stunden 278½ Centner Kohlen verbraucht werden, so ergiebt sich die Thatsache,

dass aus dem Alfretonhohofen täglich 2,14 Centner Salmiak als Nebenproduct ohne erhebliche Kostenerhöhung des Betriebes und ohne die mindeste Störung des Eisenprocesses gewonnen werden können.

Wir haben uns vorläufig, um die Grenzen dieser Abhandlung nicht zu weit auszudehnen, nur auf die Betrachtung der Alfretoner Steinkohlen beschränkt. Es lässt sich aber erwarten, dass die verschiedenen in England und anderen Ländern benutzten Steinkohlen grosse Abweichungen in Beziehung auf ihren Stickstoffgehalt darbieten werden. Die Bestimmung desselben erlangt daher bei der Möglichkeit, das daraus erzeugte Ammoniak als

metallurgisches Nebenproduct zu gewinnen, eine ganz besondere Wichtigkeit. Wir behalten uns daher vor, diesen Gegenstand in einer späteren Arbeit ausführlicher zu verfolgen.

Wir haben, ehe wir diesen Gegenstand verlassen, noch einige Versuche zu erwähnen, welche beweisen, wie einfach und leicht die Condensation des in den Hohofengasen auftretenden Ammoniaks bewerkstelligt werden kann. Da nämlich die Gase aus den obern Tiefen des Ofens mit Wasserdämpfen gesättigt sind, welche sich in dem zu ihrer Ableitung dienenden Bleirohre grösstentheils condensirten, so haben wir es versucht, das Verhältniss des mit diesem Wasserdampf condensirten Ammoniaks zu dem mit den Gasen fortgeführten zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurde das Ofengas, während das zur Fortführung dienende Eisenrohr von 8 bis 10½ Fuss unter die Ofengicht herabsank, 2 Stunden 7 Minuten lang durch concentrirte Salzsäure geleitet. Um das durch die Salzsäure geströmte Gas seinem Volumen nach mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen, wurde dasselbe zu wiederholten Malen in einem 6,24 Litres fassenden Luftballon von gewöhnlicher Goldschlägerhaut aufgefangen, und die Zeit, welche zur Füllung desselben erforderlich war, jedesmal notirt. Sie betrug nach einem wenig von den einzelnen Beobachtungen abweichenden Mittel 1 Minute 7 Secunden. Das durch die Salzsäure getriebene Gas entspricht daher 709,6 Litern. Bei der Untersuchung der zu diesem Versuche benutzten Salzsäure wurden 0,198 Grm. Platinsalmiak erhalten, welche 0,0152 Ammoniak entsprechen.

Nimmt man nun für die Zusammensetzung des Gases die in einer Tiefe von 8 Fuss gefundene an, so lässt sich die Steinkohlenmenge leicht berechnen, welche die obigen 709,6 Litres Gas geliefert haben. In der That, 1000 Cb.C. dieses Gases enthalten der Analyse zufolge 547,7 Cb.C. Stickstoff. Da nun, wie wir oben gesehen haben, aus den Ofenmaterialien kein Stickstoff entwickelt wird, so muss derselbe allein der atmosphärischen Luft angehören, welche, indem sie eine gewisse Menge Coaks vor der Form verbrannte und sich mit den gasförmigen Destillationsproducten im oberen Theile des Ofens vermischte, jene 547,7 Cb.C. betragende Gasmenge hervorbrachte. Diese 547,7 Cb.C. Stickstoff entsprechen aber, der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zufolge, 143,84 Cb.C. oder 0,2066 Grm. Sauerstoff, welche im

unteren Theile des Ofens 0,1549 Grm. Coaks zu Kohlenoxyd verbrennen. Da ferner die Steinkohlen, aus welchen durch Destillation diese 0,1549 Coaks erhalten werden, einem früheren Versuche zufolge 0,2304 Grm. wiegen, so werden mithin zur Erzeugung von 1 Litre des obigen Gasgemenges 0,2304, zur Erzeugung der mit Salzsäure gewaschenen 709,6 Liter Gas aber 163,5 Grm. Steinkohlen erfordert. Von den 0,2463 Ammoniak, welche den obigen Versuchen zufolge aus 100 Theilen Steinkohlen erhalten werden, waren daher nur 0,0093 oder 3,77 p. C. mit den Gasen abgedunstet, die übrigen 0,2370 Grm. oder 96,23 p. C. aber mit den Wasserdämpfen bereits in dem bleiernen Ableitungsrohr condensirt. In der That enthielt das Bleirohr eine klare Flüssigkeit, welche so stark mit Ammoniak gesättigt war, dass ein darübergehaltenes rothes Lakmuspapier augenblicklich geblaut wurde. Man sieht daraus, mit welcher Leichtigkeit sich das Ammoniak schon ohne Anwendung einer Säure condensiren lässt.

Ausser dem Ammoniak enthalten die Gase noch einen andern Bestandtheil, der in theoretischer und praktischer Hinsicht ein gleich grosses Interesse darbietet; wir meinen das Cyan, welches im unteren Theile des Ofens erzeugt wird. Dasselbe erscheint zuerst unmittelbar über dem Puncte, wo die Gebläseluft mit dem Brennmaterial zusammentrifft, und verschwindet wieder in kurzer Erstreckung darüber, so dass sich in dem tiefsten Theile des Schachtes nur noch Spuren davon durch den Geruch entdecken lassen. Die Verbindung dieses Körpers mit dem Kalium scheint bei dem Hohofenprocess eine höchst wichtige Rolle zu spielen, welche man bisher übersehen hat. Bei der ausserordentlichen Wichtigkeit, welche das Cyankalium in technischer Beziehung darbietet, ist es in der That um so mehr zu verwundern, dass die Aufmerksamkeit der Metallurgen so wenig auf diesen Gegenstand gerichtet gewesen ist, da das Vorkommen dieser Substanz in der Form einer Efflorescirung an den Ofenwänden eine eben so alte als bekannte Erfahrung ist. Es ist uns gelungen, den Ort zu ermitteln und die Bedingungen festzustellen, wo und unter welchen die Bildung dieser Substanz im Ofen erfolgt, und wir glauben, auf unsere Versuche gestützt, die Erwartung aussprechen zu dürfen, dass die am Hohofen gewonnenen Erfahrungen die Basis zu einer neuen technischen Bereitungsmethode der Cyanproducte dar-

bieten werden, welche vielleicht die alte Methode aus der Reihe der technischen Processe verdrängen wird. Wir haben, um uns zunächst über den Ort der Cyankaliumbildung Aufschluss zu verschaffen, die vordere, über den Heerd des Ofens sich erhebende Wand in einer Höhe von 2½ Fuss über dem Niveau des *Tube of blast* durchbohrt. Es dringt aus dieser Oeffnung eine stark leuchtende, gelbe, flatternde Flamme hervor, aus welcher sich eine dicke, weisse Rauchsäule erhebt. Senkt man ein eisernes Rohr in diese Oeffnung nur so tief ein, dass es nicht bis in den Ofen hineinragt, so wird es durch die damit in Berührung befindliche Ofenmauer kühl genug erhalten, um die flüchtigen Producte von dieser Stelle ableiten zu können, ohne dass eine Schmelzung des eisernen Rohres zu befürchten ist. Die unter einer Pressung von mehreren Fuss Wasserdruck aus diesem Rohre hervordringenden Gase sind mit einem weissen Sublimat von Cyankalium so sehr beladen, dass man sich nur mit grosser Vorsicht der Oeffnung des Rohres nähern darf, um nicht durch die Wirkungen dieser giftigen Substanz in Gefahr zu kommen. Obgleich das Ableitungsrohr eine Länge von 22 Fuss besass, war die aus seiner Mündung in Gestalt eines Sublimates hervordringende Cyankaliummasse doch so bedeutend, dass kleine, 2 Linien weite Glasröhren in kurzer Zeit dadurch verstopft wurden.

Um die Menge dieses mit dem Luftstrom mechanisch fortgeführten Cyankaliums approximativ zu bestimmen, haben wir folgenden Versuch angestellt:

Die Mündung des eisernen Rohres wurde luftdicht mit einer leeren Woulf'schen Flasche verbunden und das durch diese strömende Gas in eine ähnliche zweite Flasche geleitet, in welcher es durch eine 4 Zoll hohe Wasserschicht zu streichen genöthigt war. Das erste dieser Gefässe füllte sich sogleich mit einem reichlichen Sublimat von trockenem Cyankalium, während die zweite eine ziemlich concentrirte Lösung davon enthielt. Es kam nur noch darauf an, die Menge des durch das Wasser getriebenen Gases zu bestimmen. Zu diesem Zwecke haben wir die Dauer des Durchströmens der Gase während des Versuchs genau beobachtet und das in einer genau gemessenen Zeit durch das System dringende Gas vermittelst eines auf die letzte Woulf'sche Flasche luftdicht aufgesteckten Luftballons von bestimmtem Rauminhalt bestimmt.

1) Dauer des ganzen Versuchs 24 Minuten.
2) Mittlere, zur Füllung des Ballons erforderliche Zeit 25 Secunden.
3) Rauminhalt des Ballons 6,24 Litres.

Das zum Absatz dieses Cyankaliumsublimats verwandte Gas betrug daher 359,4 Litres. Das in den Woulf'schen Flaschen und deren Verbindungsröhren abgesetzte Cyankalium wurde in eine Lösung vereinigt, welche 381,024 Grm. wog. 129,211 Grm. dieser Lösung gaben 0,62208 Grm. Cyansilber, welches sich leicht und vollständig in rauchender Schwefelsäure löste. Das mit jenen 359,4 Litern Gas mechanisch fortgerissene Cyankaliumsublimat betrug daher 0,8944 Grm.

Wir haben früher gesehen, dass dieses Gas die nachstehende Zusammensetzung besitzt:

Stickstoff	58,05
Kohlenoxyd	37,43
Wasserstoff	3,18
Cyan	1,34
	100,00.

Obige 359,4 Litres Gas enthalten, wenn man, wie es bei dieser, nur eine annähernde Schätzung bezweckenden Betrachtung erlaubt ist, die Temperatur unberücksichtigt lässt, 0,0773 Kilogrm. Kohlenstoff, welche 0,1150 Kilogrm. Steinkohlen entsprechen. Auf 100 Theile Steinkohlen werden daher mindestens 0,778 Cyankalium erzeugt. Da nun im Hohofen in 24 Stunden 31200 Pfund Kohlen verbrannt werden, so ist es einleuchtend,

dass im Alfretonhohofen täglich mindestens ungefähr 224,7 Pfund Cyankalium erzeugt werden, die bisher unbenutzt verloren gegangen sind*).

Als das Rohr, welches zu diesem Versuche gedient hatte, aus der Oeffnung der Ofenmauer entfernt wurde, zeigte sich dasselbe mit einer Kruste von geschmolzenem Cyankalium überzogen, welche sehr schnell an der Luft feucht wurde. Mit Wasser in Berührung gebracht, entwickelte dieselbe eine nicht unbedeutende Menge Wasserstoffgas, welches ohne Zweifel seine Entstehung der Gegenwart von reducirtem Kalium oder Kohlenoxydkalium verdankte. In dem Rohre selbst aber hatte sich eine

*) Ob diese Cyankaliumerzeugung eine nachhaltige ist, darüber kann nur die Erfahrung entscheiden.

mindestens noch 3 bis 4 Mal grössere Menge Cyankalium als in den Woulf'schen Flaschen abgesetzt, so dass die bestimmte Menge sicherlich als weit hinter der wirklich erzeugten zurückbleibend betrachtet werden kann.

Es war nach diesem unerwarteten Resultate von besonderem Interesse, die Quelle ausfindig zu machen, durch welche eine so erhebliche Menge Kalium in den Ofen gelangt. Wir glaubten dieselbe vorzugsweise in dem Kalkstein suchen zu müssen, welcher den Untersuchungen verschiedener Chemiker zufolge nicht selten einen nicht unbedeutenden Gehalt an kohlensaurem Kali zeigt. Allein es ist uns nicht möglich gewesen, bei einer mit mehr als 30 Grm. ausgeführten Untersuchung auch nur die kleinste Spur von diesem Alkali darin zu entdecken. Dagegen enthält der im Ofen verschmolzene Eisenstein eine nicht unbedeutende Menge Kali. Wir verdanken die Mittheilung dieser interessanten Thatsache dem Herrn C. Oakes und haben durch die nachstehende Analyse Gelegenheit gehabt, diese Beobachtung unseres Freundes zu bestätigen. Wir haben uns dazu des gerösteten Eisensteins in einer Durchschnittsprobe bedient, welche nach der allbekannten, bei solchen Verbindungen gewöhnlich angewandten Methode analysirt wurde.

2,324 Grm. gaben dabei:

1,400	Eisenoxyd,
0,153	Thonerde,
0,145	kohlensauren Kalk,
0,202	phosphorsaure Magnesia,
0,599	Kieselerde.

Zur Bestimmung des Kali's wurden 17,936 Grm. mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen, in Salzsäure gelöst und der grösste Theil der Basen, nach Entfernung der Kieselerde, mit kohlensaurem Ammoniak, so weit es möglich war, ausgefällt. Die Lösung der ausgeglühten, noch etwas Baryt, Magnesia, Kalkerde und Kali haltigen Masse wurde darauf mit Schwefelsäure vom Baryt befreit und die im Ueberschuss hinzugefügte Säure durch Abdampfen mit einer Chlorstrontiumlösung entfernt. Es gelang auf diese Weise leicht, die sämmtlichen Basen in Chloride zu verwandeln, die in Alkohol löslich sind. Nach dem Abdampfen dieser mit Platinchlorid versetzten Chloridlösungen im Wasserbade blieben bei der *Behandlung mit Alkohol* 0,689 Grm. chemisch reines Chlor-

platinkalium zurück. Diese Versuche ergeben die nachstehende Zusammensetzung der geglühten Erze:

Kieselerde	25,775
Eisenoxyd	60,242
Thonerde	6,583
Kalkerde	3,510
Magnesia	3,188
Kali	0,743
Spuren von Mangan	
	100,041.

Eine andere, wiewohl weit geringere Quelle des Kali's ist in der Asche der Alfretonsteinkohlen zu suchen.

1,627 Grm. dieser Kohlen gaben, bei 100° getrocknet, 0,122 Grm. Wasser.

0,2865 Grm. lieferten 0,7865 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

2,887 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,0801 Platinsalmiak.

Der Versuch mit 5,687 Grm. wiederholt, lieferte 0,175 Platinsalmiak. Aus 13,059 Grm. Steinkohlen wurden 0,3505 nicht mit Säuren aufbrausender Asche erhalten. Diese 0,3505 Asche auf dieselbe Weise wie der Eisenstein behandelt, gaben 0,046 Chlorplatinkalium.

Die Kohle besteht daher aus:

Kohlenstoff	74,98
Wasserstoff	4,73
Sauerstoff	10,01
Stickstoff	0,18
Wasser	7,42
Kieselerde u. Erden	2,61
Kali	0,07
	100,00.

Da nun die Menge der in 24 Stunden im Ofen verschmolzenen Erze 33600 Pfd., die Menge der Kohlen aber 31200 Pfd. beträgt, so empfängt mithin der Ofen täglich mit diesen Materialien 271,48 Pfd. Kali, welche 377,3 Pfd. Cyankalium äquivalent sind. Die bedeutende Menge des im unteren Theile des Ofens auftretenden Kali's wird durch diese Versuche vollkommen erklärlich.

Die interessanteste und wichtigste Frage, welche sich an dieses merkwürdige Vorkommen des Cyankaliums knüpft, ist die über den Ursprung des darin enthaltenen Cyans. Man weiss, mit welcher Leichtigkeit das Ammoniak, mit Kohle in Berührung, bei höheren Temperaturen in Cyanammonium übergeht. Es liegt daher sehr nahe, die Cyanbildung dem Ammoniak zuzuschreiben,

welches unter den Destillationsproducten der Steinkohle in nicht unerheblichen Mengen auftritt. Wäre diese Ansicht die richtige, so würde die Bildung des Cyankaliums mit einem äquivalenten Verlust an Ammoniak in den Destillationsproducten der Kohle verbunden sein und mithin die Gewinnung des einen die Gewinnung des andern ausschliessen. Fasst man indessen die Verhältnisse in's Auge, unter welchen die Bildung dieser Cyanverbindung erfolgt, so wird man jede Erklärung, welche dem Ammoniak dabei eine Rolle zutheilt, unbedingt für unrichtig halten müssen. Der Heerd der Cyanbildung liegt nämlich in dem tiefsten und heissesten Puncte des Ofens und es würde eine Ungereimtheit in sich schliessen, wenn man annehmen wollte, dass die Kohlen, welche, ehe sie bis zu diesem Puncte gelangen, während einer Zeit von mehr als 80 Stunden einer Glühhitze ausgesetzt waren, die bis zur Reductionstemperatur des Kaliums steigt, auch nur die geringsten Spuren von Ammoniak noch auszugeben im Stande sein könnten. Es bleibt daher nur noch die Annahme übrig, dass der Stickstoff der Luft, welcher durch das Gebläse in den Ofen gelangt, eine directe Verbindung mit der Kohle zu Cyan eingeht.

Die Möglichkeit einer solchen Verbindung ist von vielen Chemikern behauptet worden. Da indessen die Versuche, auf welche man diese Behauptung gestützt hat, ohne Rücksicht auf das Ammoniak angestellt sind, welches fast alle Stoffe, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt sind, in sich aufnehmen; so ist es nicht zu verwundern, dass die directe Erzeugung des Cyans aus seinen Elementen von den ausgezeichnetsten Chemikern bisher noch immer in Zweifel gezogen worden ist. Wir haben es daher nicht für überflüssig gehalten, diese eben so oft behauptete als widerstrittene Thatsache durch einen Versuch zu bestätigen, der uns keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit derselben zuzulassen scheint.

Wir haben nämlich gleichzeitig und ganz unter denselben Verhältnissen einen Strom Kohlensäure und einen Strom Stickstoff bei sehr hohen Temperaturen über ein stark ausgeglühtes Gemenge von 2 Theilen Zuckerkohle und 1 Theil chemisch reinen kohlensauren Kali's geleitet und die dabei erhaltenen Producte einer sorgfältigen Prüfung unterworfen. Fig. 9 stellt den *bei diesem Versuch benutzten* Apparat dar. *A* ist ein Gasometer,

aus welchem ein gleichmässiger Strom atmosphärischer Luft durch die mit Schwefelsäure angefüllte Flasche *b* in einen mit Kupferspänen angefüllten Flintenlauf *cc* geleitet wurde. Dieser Flintenlauf wurde in einem Röhrenofen glühend erhalten, so dass die durch denselben streichende Luft völlig von Sauerstoff befreit in den Flintenlauf *dd* gelangte, der mit dem Pottaschengemenge angefüllt war und bis zu der Reductionstemperatur des Kaliums erhitzt werden konnte. In demselben Ofen befand sich ein gleicher, mit demselben Pottaschengemenge angefüllter Flintenlauf *ee*, durch welchen aus dem Apparate *fg* ein Strom trockner Kohlensäure geleitet werden konnte. Nachdem das eine System völlig mit Stickstoff, das andere mit Kohlensäure angefüllt war, wurden beide Gase in einem langsamen Strome über die beiden Pottaschengemenge geleitet und die dasselbe enthaltenden Flintenläufe bis zur Reductionshitze des Kaliums erhitzt. Das aus dem mit Kohlensäure erfüllten Flintenlauf hervordringende Gas verhielt sich wie reines Kohlenoxydgas, war geruchlos und verbrannte mit reiner, nicht leuchtender blauer Flamme, ohne irgend ein Sublimat abzusetzen. Der aus dem andern Flintenlauf hervordringende Stickstoff dagegen war mit einem weissen Rauch von Cyankalium beladen, welches in solcher Menge sublimirt wurde, dass die Ableitungsröhre sich sehr bald verstopfte. Wurde der Stickstoff so langsam durch die Schwefelsäure geleitet, dass nur von Secunde zu Secunde eine Blase zum Vorschein kam, so erfolgte eine so vollständige Absorption durch das Pottaschengemenge, dass derselbe gar nicht mehr an der Mündung des Flintenlaufes zum Vorschein kam. Wurde dagegen die Hitze bis unter die Reductionstemperatur des Kaliums erniedrigt, so hörte die Absorption des Stickstoffs augenblicklich auf. Nachdem die Flintenläufe verschlossen und erkaltet, liess sich bei der Prüfung ihres Inhalts auch nicht die leiseste Spur von Cyankalium in dem mit Kohlensäure behandelten Pottaschengemenge entdecken. Das andere, mit Stickstoff behandelte Gemenge dagegen löste sich theilweise in Wasser unter Verbreitung eines unerträglichen Geruchs nach Cyanwasserstoffsäure auf. Diese Lösung zeigte alle Reactionen der Cyanverbindungen und lieferte 6,982 Grm. Cyansilber, das sich leicht und vollständig in rauchender Schwefelsäure unter Ausgabe der bekannten Zersetzungsproducte des Cyans bei dem Erhitzen auflöste.

Es kann daher diesem Versuche zufolge keinen Augenblick in Zweifel gezogen werden,

dass sich in dem Eisenhohofen unmittelbar über dem Puncte, wo die Gebläseluft die glühende Kohle trifft, eine bedeutende Menge Cyankalium aus dem Kalium der Kohle und dem Stickstoff der Luft direct zusammensetzt.

Es hat sich aus unserem Versuche zugleich ergeben, dass das Cyankalium bei höheren Temperaturen flüchtig ist. Diese Eigenschaft ist von grossem Einflusse auf die Rolle, welche dasselbe bei dem Reductionsprocesse des Eisens spielt. In Dampfgestalt und als festes Sublimat mit dem aufsteigenden Gasstrom in die höheren Theile des Ofens emporgetrieben, gelangt es an die Stelle, wo die Reductionsprocesse auftreten, und übt hier seine bekannte Wirkung als Reductionsmittel aus. Dabei zerfällt es in Stickstoff, Kohlensäure und kohlensaures Kali, von denen die ersteren mit der aufsteigenden Gassäule an die Gicht gelangen, das letztere aber als nicht flüchtige Substanz mit den Ofenmaterialien an den Punct zurückkehrt, wo es unter dem Einflusse des Stickstoffs und der Kohle von Neuem in Cyankalium verwandelt wird, so dass auf diesem Wege eine bedeutende Erzmenge durch eine verhältnissmässig geringe Quantität des im unteren Theile des Ofens stets wieder regenerirten Cyankaliums reducirt werden kann.

Man wird die Wichtigkeit der bisher ganz übersehenen Rolle, welche das Cyankalium bei dem Hohofenprocesse spielt, ermessen können, wenn man erwägt, dass sich dieses kräftige Reductionsmittel nothwendigerweise im Ofen bis zu einer Menge anhäufen muss, welche nichts weniger als geringfügig ist. Der Querschnitt des Ofens, wo die höchste Temperatur herrscht, bildet nämlich eine Schranke, unter welche hinab das Cyankalium nicht eher in den tiefern Theil des Ofens gelangen kann, bis seine Masse durch das stets hinzukommende Kali der Ofenmaterialien so weit angewachsen ist, dass sich der noch ferner hinzukommende Ueberschuss an Cyankalium der Verflüchtigung entzieht. Was dann weiter noch an Cyankalium entsteht, gelangt in den tiefern Theil des Gestelles und verbrennt daselbst zu Kohlensäure, Stickstoff und kohlensaurem Kali, dessen Basis sich in der Schlacke wiederfindet.

Wir haben oben gezeigt, dass das Verhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff in dem nur 2½ Fuss über dem *Tube of blast* aufgefangenen Gasgemenge sich nach Abrechnung des dem Wasserstoff entsprechenden Sauerstoffs wie 79,2 : 22,8 verhält. Enthielte das erzeugte Gas nur den Stickstoff und Sauerstoff der Luft, so würde diess Verhältniss 79,2 : 20,8 sein. Die Gase müssen daher noch auf einem andern Wege Sauerstoff aufgenommen oder Stickstoff abgegeben haben. Dass das Erstere nicht auf Kosten des im kohlensauren Kalk- oder Eisenstein enthaltenen Sauerstoffs der Fall gewesen sein kann, wird Niemand bezweifeln, der nur ein Mal die Temperatur zu beobachten Gelegenheit gehabt hat, mit welcher die Ofenmaterialien an den Punct gelangen, wo dieses Gasgemenge auftritt. Schon der unmittelbare Augenschein lehrt, dass eine solche Erklärung eine durchaus irrige sein würde. Denn beobachtet man durch die Form die in den Heerd herabträufelnden flüssigen Ofenmaterialien, so bemerkt man darin keine Gasentwickelung, obgleich sich dieselben in unmittelbarer Nähe des Punctes befinden, wo die Sauerstoffvermehrung bereits stattgefunden hat. Dagegen muss diese Erscheinung als eine nothwendige Folge der Cyankaliumbildung im Ofen betrachtet werden. Das Kali, indem es seinen Sauerstoff bei der Umwandlung in Cyankalium an die Kohle abgiebt, nimmt zugleich für jedes verlorene Volumen Sauerstoff ein doppeltes Volumen Stickstoff in der Form von Cyan auf, wodurch das Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff nothwendigerweise vergrössert werden muss.

LII.

Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs.

Von

W. Heintz.

Bis vor ganz kurzer Zeit kannte man nur zwei Methoden, die Menge des Harnstoffs im Harn zu bestimmen. Die eine derselben ist von Berzelius angegeben, aber wenig in Anwendung gekommen. Die andere, welche am meisten angewendet worden ist, besteht darin, dass der fast zur Trockne abgedampfte alkoholische Auszug des Harnextracts mit starker, von salpetriger Säure befreiter Salpetersäure versetzt und die Mischung in die Kälte gestellt wird. Der dadurch abgeschiedene salpetersaure Harnstoff wird auf ein gewogenes Filter gebracht, bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet, gewogen und aus der so gefundenen Menge der salpetersauren Verbindung wird auf die Menge des Harnstoffs geschlossen.

In meinem Aufsatze „Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs, des Kali's und Ammoniaks im Harn etc." *) habe ich nachgewiesen, dass man nach dieser Methode sehr von der Wahrheit abweichende Resultate erhält. Von 100 Theilen Harnstoff erhielt ich nur 89,92 und 91,40 Theile in Verbindung mit Salpetersäure wieder. Zu genauen Bestimmungen des Harnstoffs ist sie daher nicht zu brauchen. Es fragt sich aber, ob sie nicht dennoch Anwendung finden dürfte da, wo es nur auf Bestimmung des relativen Gehalts verschiedener Harnflüssigkeiten an Harnstoff ankommt.

Wäre diess der Fall, so müsste die Menge des salpetersauren Harnstoffs, welche aus 100 Theilen reinen Harnstoffs erhalten wird, stets genau dieselbe sein. Die oben erwähnten Versuche zeigen aber, dass dieselbe bedeutend variiren kann. Und es ist klar, dass bei wirklichen Untersuchungen des Harns noch grössere Abweichungen vorkommen müssen, denn erstens können

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. LXVI, 114.

schon beim Abdampfen desselben verschiedene Mengen Harnstoff zersetzt werden; dann wird, je nachdem man mehr oder weniger anhaltend abgedampft hat, je nachdem man mehr oder weniger Salpetersäure zugesetzt hat, sich auch mehr oder weniger der salpetersauren Verbindung abscheiden können; ferner wird im Verhältniss der Menge der zugesetzten Salpetersäure, oder je nachdem man die salpetersaure Verbindung stärker oder schwächer presst, mehr oder weniger der Extractivstoffe und anorganischen Salze bei dem zu wägenden salpetersauren Harnstoff zurückbleiben; endlich können beim Trocknen desselben, je nach der angewendeten Temperatur oder je nach der Quantität Kochsalz, welche demselben beigemengt bleibt und zur Bildung von salpetriger Säure aus der überschüssig zugesetzten Salpetersäure Anlass geben kann, verschiedene Mengen des salpetersauren Harnstoffs zersetzt werden. Es ist daher klar, dass selbst in Verhältniss zu stellende Zahlen nach dieser Methode nicht erhalten werden können, und es muss dieselbe deshalb gänzlich verworfen werden.

In dem oben erwähnten Aufsatze gab ich eine neue Methode für die quantitative Bestimmung des Harnstoffs an, welche genauere Resultate zu liefern verspricht. Diese ist in der Kürze folgende:

Nachdem die Harnsäure aus dem Harn entfernt ist, wird der Harnstoff durch Abdampfen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Ammoniak verwandelt, das so erhaltene Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid gefällt, der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag geglüht, das rückständige Platin mit heisser Salzsäure und Wasser ausgezogen, nochmals geglüht und gewogen. Da aber im Harn schon sowohl Kali als Ammoniaksalze enthalten sein können, so muss man diese besonders bestimmen. Es geschieht diess, indem man zu einer anderen Portion des Harns zuerst Platinchlorid, dann sein dreifaches Volumen absoluten Alkohols und ein einfaches Volumen Aether fügt und den mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlag glüht. Nachdem auch dieser Rückstand mit Salzsäure und Wasser ausgezogen ist, wird er geglüht und gewogen. Die Differenz beider auf 100 Theile Harn berechneten Mengen Platin giebt diejenige Menge desselben an, welche dem procentischen Gehalt des Harns an Harnstoff entspricht. Da aber *aus einem* Atom Harnstoff durch Schwefelsäure zwei Atome Am-

moniak gebildet werden, so entsprechen auch zwei Atome Platin nur einem Atom Harnstoff.

Ich habe in dem erwähnten Aufsatze nachgewiesen: 1) dass nach dieser Methode bei Anwendung eines Atoms Harnstoff genau zwei Atome Platin erhalten werden; 2) dass kein aus dem Harn so abscheidbarer Stoff, dass er als gänzlich rein von Harnstoff betrachtet werden kann, so viel Ammoniak durch Einwirkung von Schwefelsäure erzeugt, dass dadurch die Genauigkeit der Methode gefährdet werden könnte. Nur die Harnsäure kann einen Fehler von circa 0,7 p. M. des Harns veranlassen; aber gerade sie ist leicht aus demselben abzuscheiden; 3) habe ich mich bemüht, darzuthun, dass auch diejenigen Extractivstoffe des Harns, welche vom Harnstoff nicht vollkommen abgeschieden werden können, durch Einwirkung von Schwefelsäure wesentliche Mengen von Ammoniak nicht zu erzeugen vermögen. Diess konnte mir jedoch nur in soweit gelingen, als ich zeigte, dass es nicht der Fall ist, wenn man nicht annehmen will, dass jene Extractivstoffe bei Einwirkung jener Säure Kohlensäure und Ammoniak gerade in demselben Verhältniss bilden wie der Harnstoff. Diese Annahme glaubte ich vorläufig für so unwahrscheinlich halten zu dürfen, dass dadurch die Güte meiner Methode, den Harnstoff zu bestimmen, nicht eher als gefährdet betrachtet werden dürfte, als bis direct eine bedeutende Ammoniakbildung, welche jene vom Harnstoff nicht trennbaren Extractivstoffe veranlassten, nachgewiesen würde.

Da es mir *) und Pettenkofer**) indessen gelungen ist, aus dem Harn einen Körper in Verbindung mit Chlorzink abzuscheiden, welcher früher unter diejenigen Extractivstoffe begriffen war, die man bis dahin vom Harnstoff nicht hat trennen können, so habe ich mich bemüht, zu untersuchen, ob und in wieweit dadurch die Harnstoffbestimmung gefährdet werden möchte. Es war zu vermuthen, dass eine Ammoniakbildung bei Einwirkung von Schwefelsäure auf denselben stattfinden würde und dass sich dabei namentlich gleiche Aequivalente Ammoniak und Kohlensäure, wie aus Harnstoff, erzeugen möchten, da Liebig***) nachge-

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. LXII, 602.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. LII, 97.
***) Ebendas. Bd. LXII, S. 316.

wesen ist. das zu Versuchen, welches ich in jener Chlorzinkverbindung aufgefunden habe *), nicht im Harnstoff und eine organische Base, Sarkosin, ersetzt werden kann.

Zu meinen Versuchen verwendete ich die Chlorzinkverbindung selbst, so wie sie aus dem Harn erhalten wird, wenn man das alkoholische Harnextract mit Chlorzinklösung gemischt, längere Zeit stehen lässt, den mit Alkohol gut ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser zersetzt und die vom phosphorsauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit eindampft.

Aus 0,8046 Grm. derselben erhielt ich 0,549 Grm. Platin. Diese Menge Platin würde einer Quantität von 0,167 Grm. Harnstoff entsprechen. In so viel Harn, dass daraus 0,8046 Grm. der Chlorzinkverbindung erhalten werden könnten, würden also nach meiner Methode 0,167 Grm. Harnstoff mehr gefunden werden, als wirklich vorhanden ist.

Pettenkofer hat nun angegeben, dass nur $\frac{1}{2}$ p. M. dieses Stoffes im Harn enthalten sei. Wenn ich das Doppelte annehme, so wird der dadurch veranlasste Fehler auf 1000 Theile des Harns nur 0,21 betragen.

Um jedoch direct den Fehler zu bestimmen, welcher durch die Anwesenheit dieses Stoffes veranlasst wird, stellte ich aus einer gewogenen Quantität Harn die Chlorzinkverbindung dar und zersetzte die ganze Menge derselben mit Schwefelsäure.

Es wurden 400,78 Grm. eines concentrirten Morgenharns zur Extractconsistenz abgedampft und mit möglichst wenig Alkohol vollständig ausgezogen. Die alkoholische Flüssigkeit wurde mit einer hinreichenden Menge einer Lösung von Chlorzink in Alkohol versetzt und vier Wochen zur vollständigen Abscheidung der Chlorzinkverbindung sich selbst überlassen. Darauf wurde der mit Alkohol vollständig ausgewaschene Niederschlag mit kochendem Wasser ausgezogen und die Lösung zur Trockne abgedampft. Der Rückstand betrug 0,3615 Grm. Als ich diese Quantität der Chlorzinkverbindung mit concentrirter Schwefelsäure bis 210—220° C. erhitzte, bildete sich so viel Ammoniak, dass aus der Masse eine Menge Ammoniumplatinchlorid abgeschieden werden konnte, die 0,1985 Grm. Platin enthält. Diese Menge Platin würde 0,0607 Grm. Harnstoff entsprechen. Diess beträgt

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. LXX, 488.

0,15 p. M. des angewendeten Harns. Nimmt man darnach den durchschnittlichen Ueberschuss an Harnstoff, welchen man wegen Anwesenheit dieser Substanz im Harn nach meiner Methode erhalten muss, weil sie bei dem oben erwähnten Versuche wegen nicht vollständiger Unlöslichkeit der Chlorzinkverbindung in Alkohol wohl nicht vollständig abgeschieden sein möchte, nicht zu 0,15, sondern zu 0,20 an, so ist dieser Fehler doch zu unbedeutend, als dass er die Methode unbrauchbar machen könnte.

Demnach ist durch kein directes Experiment eine Fehlerquelle meiner Methode, den Harnstoff zu bestimmen, bis jetzt nachgewiesen, die bedeutend genug wäre, um ihre Unbrauchbarkeit zu beweisen.

In einer Erwiederung*) auf meine Rechtfertigung derselben**) stellt Herr Prof. Krahmer ihre Brauchbarkeit in Zweifel, indem er sich auf vier Gründe stützt. Ich will zunächst den zweiten unter ihnen besprechen, weil er mich darauf geführt hat, die Methode so abzuändern, dass sie Jedem, der nur Fertigkeit in den gewöhnlichsten chemischen Operationen besitzt, gelingen muss, während nach meiner früheren Vorschrift allerdings die Umsicht eines geschickten Chemikers dazu erforderlich war, um gleich bei den ersten Versuchen ein richtiges Resultat zu erhalten.

Wenn man nämlich den Harn mit concentrirter Schwefelsäure eindampft, so erfordert es einige Uebung, den Punct zu treffen, bei welchem aller Harnstoff zersetzt und doch kein schwefelsaures Ammoniak verflüchtigt ist. Da jedoch die Temperatur, bei welcher der Harnstoff vollständig zersetzt wird, nach meinen Versuchen 180° C. beträgt, nach denen von Marchand***) aber das saure schwefelsaure Ammoniak erst bei 280° C. zersetzt wird †), so ist die gestattete Temperaturdifferenz, nämlich 100° C., so gross, dass sie nicht schwer bei einiger Uebung einzuhalten ist.

Die Erfahrung indessen hat gelehrt, dass ein genaueres Kriterium für die Vollendung der Zersetzung des Harnstoffs, so wie

*) Dies. Journal Bd. XLI, S. 414.

**) Ebendas. S. 282.

***) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. XLII, 556.

†) Ragsky's Angabe, dass der Harn mit Schwefelsäure so weit abgedampft werden dürfe, bis die Temperatur 300° C. beträgt, ist hiernach nicht richtig.

ein Mittel zur Vermeidung zu grosser Erhitzung der Masse wünschenswerth ist.

Dadurch, dass man die Temperatur des mit Schwefelsäure abgedampften Harns durch ein hineingestecktes Thermometer misst, ist dieses Mittel einfach gegeben. Da es aber mit Schwierigkeiten verknüpft ist, den mit Schwefelsäure versetzten Harn ohne Verlust abzudampfen, weil diese Säure die Verflüchtigung des Wassers sehr erschwert, so dass man es im Wasserbade nicht entfernen kann; so habe ich den gewogenen Harn bei den im Folgenden zu erwähnenden Versuchen mit etwas Salzsäure versetzt und ihn dann im Wasserbade bis fast zur Trockne abgedampft, ehe ich Schwefelsäure zusetzte. Die Gegenwart der Salzsäure verhindert die Verflüchtigung des Ammoniaks, welches beim Abdampfen aus dem Harnstoff gebildet werden könnte, vollkommen.

Zuerst wendete ich zu meinen Versuchen gewöhnliche Reagirgläschen an, weil in ihnen die Zersetzung mit Schwefelsäure am sichersten geleitet werden konnte. Zwei verschiedene Mengen desselben Harns wurden in dieselben eingewogen und mit etwas Salzsäure versetzt. Darauf wurden die Gläschen an ihrem umgebogenen Rande in ein Luftbad gehängt, dessen Temperatur auf 105° C. gebracht war. Wenn nur noch wenig Flüssigkeit in den Gläschen vorhanden war, wurde die Temperatur auf 90° C. ermässigt, um das sonst unvermeidliche Stossen zu verhindern. Nachdem das Wasser fast vollständig entfernt war, wurde zum Rückstande concentrirte Schwefelsäure gegossen. Diess muss jedoch nur tropfenweise geschehen, weil sich dadurch grosse Mengen salzsauren Gases entwickeln, welches leicht ein Uebersteigen der Masse veranlassen könnte. Sobald die Schwefelsäure ungefähr ein Drittel bis die Hälfte des Volumens der angewendeten Harnflüssigkeit betrug und das Schäumen aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit allmählig erhitzt, bis in dieselbe getauchte Thermometer 210—220° C. anzeigten. Bei dieser Temperatur wurde die Flüssigkeit so lange erhalten, bis das anfänglich ziemlich starke Aufbrausen sich so weit verringert hatte, dass nur wenige Blasen sich aus der Masse entwickelten. Der Harnstoff zersetzt sich bei dieser Temperatur schnell und unter lebhaftem Aufbrausen. Sobald die Gasentwickelung sich verringert und so einige Minuten angedauert hat, während die Temperatur stets zwischen

210° und 220° C. erhalten worden ist, ist man sicher, dass aller Harnstoff zersetzt ist. Die erkalteten Flüssigkeiten wurden in Bechergläser gegossen und die Reagirgläschen zuerst mit wenigen Tropfen Wasser, dann mit etwas Salzsäure enthaltendem Alkohol nachgespült. Zu den Flüssigkeiten wurde dann Platinchlorid und etwas Aether gefügt, worauf sie mit dem Thermometer umgerührt wurden. Sobald die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten eine intensiv gelbe Farbe hatten, konnte ich überzeugt sein, genug Platinchlorid zugesetzt zu haben. Zur Vorsicht jedoch tröpfelte ich in die von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeiten stets noch etwas Platinchlorid ein. Aber in keinem Falle entstand noch eine Trübung. Es war daher genug des Reagens zugesetzt worden. Nach 24 Stunden filtrirte ich die Niederschläge ab, wusch sie mit Aether enthaltendem Alkohol aus, trocknete sie und glühte sie, gehörig im Filter eingehüllt, in gut zugedeckten gewogenen Platintiegeln bei allmälig gesteigerter Hitze. Nachdem die Zersetzung vollständig erfolgt war, wurde die Kohle in den Tiegeln verbrannt, das rückständige Platin zuerst mit heisser Salzsäure, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, darauf die Filter, durch welche diese Waschflüssigkeiten abfiltrirt worden waren, in den Tiegeln verbrannt und endlich diese gewogen. Auf diese Weise erhielt ich folgende Zahlen:

I. Aus 6,7345 Grm. Harn erhielt ich nach dieser Methode 0,2765 Grm. Platin und aus 6,8058 Grm. desselben Harns 0,288 Grm. Platin. Diess entspricht 0,0841 Grm. oder 12,49 p. M. und 0,0876 Grm. oder 12,87 p. M. Harnstoff.

II. 6,702 Grm. eines anderen Harns lieferten 0,3385 Grm. Platin, 6,696 Grm. desselben Harns dagegen 0,341 Grm. Hieraus folgt ein Gehalt des Harns von 15,37 und 15,49 p. M. Harnstoff.

Diese Versuche bestätigen von Neuem die Genauigkeit meiner Methode der Harnstoffbestimmung. Da es mir nur darauf ankam, zu zeigen, dass die so aus verschiedenen Mengen desselben Harns erhaltenen Platinmengen genau übereinstimmen, so habe ich hier die Umwege, durch welche es möglich wird, auch das *Kali und Ammoniak* zu bestimmen, unterlassen können.

Allein bei der beschriebenen Methode kommen Uebelstände vor, welche ihrer Anwendung hinderlich entgegen treten. Die Regulirung des Luftbades, durch welches ich das Abdampfen der in den Reagirgläschen abgewogenen Harnmengen bewerkstelligte, verlangt nämlich viel Aufmerksamkeit. Man könnte zwar statt des Luftbades ein Wasserbad anwenden, dessen Temperatur man durch Kochsalz oder Chlorcalciumzusatz über 100° C. steigern kann. Allein man muss dennoch sehr auf das Abdampfen der Flüssigkeit achten und die Temperatur erniedrigen, sobald sich aus dem Harn Salze absetzen, weil sonst ein Stossen derselben eintreten könnte, wodurch natürlich ein bedeutender Verlust stattfinden muss. Einige Versuche sind mir dadurch gänzlich verunglückt. Wollte man dagegen ein einfaches Wasserbad anwenden, so würde man diesen Uebelstand freilich vermeiden; dagegen würde das Abdampfen selbst nur geringer Harnmengen sehr viel Zeit kosten.

Deshalb suchte ich dadurch zum Ziele zu kommen, dass ich die verschiedenen Harnmengen in Schälchen mit Salzsäure vermischte und im Wasserbade eindampfte. Die halbflüssige Masse wurde in Reagirgläschen gebracht und der Rest derselben mit concentrirter Schwefelsäure aus den Schälchen ausgespült. Das dabei entstehende Aufbrausen und die Schwerflüssigkeit der Säure treten dem jedoch sehr hinderlich entgegen. Dennoch habe ich zwei Versuche auf diese Weise ausgeführt. Der erste beweist offenbar gegen die Brauchbarkeit dieser Abänderung der Methode. Bei dem zweiten hatte ich mich bemüht, die Schälchen recht sorgfältig auszuspülen, weshalb die gefundenen Zahlen auch besser übereinstimmen.

I. 6,228 Grm. Harn lieferten 0,382 Grm. Platin, 7,714 Grm. desselben Harns dagegen 0,530 Grm. Platin; dies entspricht 0,116 Grm. oder 18,62 p. M. und 0,161 Grm. oder 20,87 p. M. Harnstoff.

II. Aus 7,915 Grm. eines anderen Harns erhielt ich 0,469 Grm. Platin; aus 8,0225 Grm. desselben 0,487 Grm. Platin. Hieraus folgt ein Gehalt des Harns von 18,02 und 18,45 p. M. Harnstoff.

Ich kam daher wieder darauf zurück, den Harn in einem *geräumigen* Tiegel abzudampfen und mit Schwefelsäure zu zer-

setzen. Der Harn wird darin mit etwas Salzsäure vermischt und im Wasserbade bis fast zur Trockne abgedampft. Darauf bedeckt man denselben mit einem Uhrglase, welches durchbohrt ist und durch welches ein Thermometer in den Tiegel gesteckt werden kann. Darauf fügt man allmählig concentrirte Schwefelsäure zu dem Rückstande, stellt den Tiegel schräg und erhitzt, nachdem die Entwickelung der Salzsäure aufgehört hat, denselben, bis nur noch eine geringe Gasentwickelung zu bemerken ist, während das in die Flüssigkeit getauchte Thermometer 210 — 220° C. anzeigt. Bei dieser Temperatur hört nämlich, wenn auch schon aller Harnstoff zersetzt ist, die Gasentwickelung nicht ganz auf, da sich fortwährend schweflige Säure erzeugt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird eben so behandelt, wie es oben beschrieben ist. Natürlich muss nicht allein der Tiegel, sondern auch das Thermometer und das Uhrgläschen gut abgespült werden. Da jedoch nach dieser Methode ein, wenn auch nur geringes Spritzen nicht zu vermeiden ist, so fürchtete ich, dass die kleinen Tröpfchen, welche sich an das Uhrglas anhängen, noch unzersetzten Harnstoff enthalten möchten, wodurch ein Verlust veranlasst werden müsste. Darum wurde bei den folgenden Versuchen der Harn ein Mal, wie so eben angegeben, behandelt, das andere Mal aber, wie ich es weiter oben beschrieben habe, in einem Reagirgläschen abgedampft, bei welcher letzteren Methode dieser Fehler nicht eintreten kann. Die Versuche haben folgende Resultate ergeben:

I. Aus 10,558 Grm. Harn, die im Tiegel abgedampft worden waren, erhielt ich 0,700 Grm. Platin, d. h. er enthielt 0,2128 Grm. oder 20,16 p. M. Harnstoff. 7,325 Grm. desselben, im Reagirgläschen abgedampften Harns lieferten dagegen 0,496 Grm. Platin, d. h. 0,1508 Grm. oder 20,59 p. M. Harnstoff.

II. Aus 8,098 Grm. Harn, der im Tiegel abgedampft war, erhielt ich 0,441 Grm. Platin. Diess entspricht 0,1341 Grm. oder 16,55 p. M. Harnstoff. 6,2355 Grm. im Reagirgläschen abgedampften Harnes lieferten dagegen 0,337 Grm. Platin, d. h. er enthielt 0,1025 Grm. oder 16,44 p. M. Harnstoff.

III. 8,4865 Grm. Harn, im Tiegel abgedampft, gaben 0,485 Grm. Platin. Diess entspricht 0,1475 Grm. oder 17,38 p. M. Harnstoff. 7,4825 Grm. desselben Harns, die im Reagir-

gläschen abgedampft wurden, lieferten dagegen 0,437 Grm. Platin, d. h. 0,1329 Grm. oder 17,75 p. M. Harnstoff.

Die Resultate dieser Versuche sind so nahe übereinstimmend, dass man sie als Beweise dafür ansehen kann, dass nach beiden Methoden hinreichend genaue Resultate erhalten werden. Ich habe hier die Correctionen, welche die Gegenwart der Harnsäure, des Kali's und des Ammoniaks im Harn nothwendig macht, nicht angebracht, weil sie die Arbeit nur verlängert hätten, ohne dass mein augenblicklicher Zweck bei diesen Versuchen vollständiger erreicht worden wäre.

Die so vereinfachte und von allen Unsicherheiten befreite Methode ist aber immer noch umständlicher als die, wonach man ihn als salpetersauren Harnstoff bestimmt, selbst wenn man die Abscheidung der Harnsäure unterlässt und statt dessen die früher von mir *) angegebene, ungefähre Correction anbringt. Indessen kann doch eine Harnstoffbestimmung mit Leichtigkeit in zwei Tagen vollendet werden, also in eben so kurzer Zeit, als nach der andern Methode. Der geringe Mehraufwand an Arbeit ist jedoch hinreichend compensirt durch die grössere Genauigkeit, welche meine Methode bietet.

Herr Krahmer wirft am angegebenen Orte meiner Methode ferner vor, es fehle derselben an einer genauen Bestimmung der zuzumischenden Schwefelsäuremenge. Ich habe in meinem ersten Aufsatze angegeben, dass man auf 6 bis 8 Grm. Harn etwa 6 Grm. Schwefelsäure anwenden solle. Es ist diess etwa die Hälfte bis ein Drittel des Volumens der angewendeten Harnflüssigkeit. Eine genauere Bestimmung der Menge derselben ist nicht nöthig. Die grösste Menge Harnstoff, welche darin enthalten sein kann, würde auch durch den zehnten Theil und weniger dieser Quantität Säure zersetzt werden. Nur würde die Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeit bei Zersetzung des Harnstoffes nicht hinreichend genau auszuführen sein, wollte man nur so wenig Schwefelsäure dazu anwenden. Auch ein zu grosser Zusatz dieser Säure schadet weniger der Genauigkeit der Methode, als vielmehr nur der schnellen Beendigung der Arbeit; aber auch dieser nur dadurch, dass, je mehr Schwefelsäure die alkoholische Flüssigkeit, woraus das Ammoniumplatinchlorid gefällt ist, enthält, sie

*) Poggend. Annal. LXVI, 158

um so langsamer durch's Filter geht. Herr Krahmer sagt: „ihr (der Schwefelsäure) Uebermaass wird beim Filtriren unbequem und zerfrisst das Filter.“ Bekanntlich greift nur die concentrirte Schwefelsäure Papier an. Es ist also die Unannehmlichkeit, dass die Schwefelsäure das Filter zerfrisst, leicht durch gehöriges Verdünnen zu vermeiden. Uebrigens ist das Filtriren vor der Fällung mit Platinchlorid und Alkohol unnöthig, wie ich diess schon in meinem ersten Aufsatze über diesen Gegenstand erwähnt habe*).

In dem Obigen habe ich angegeben, wodurch man sich davon überzeugt, dass man genug Platinchlorid zur Fällung des Ammoniaks hinzugesetzt hat. Natürlich ist es aber nicht möglich, die Hinzufügung eines Ueberschusses dieses theuren Reagens zu vermeiden. Es ist sogar nothwendig, einen Ueberschuss davon hinzuzusetzen, und es scheint demnach der Vorwurf der Kostbarkeit, wenn sie überhaupt einer analytischen Methode vorgeworfen werden darf, begründet. Allein auch diess ist nur Schein. Denn man stellt erstens einen grossen Theil des angewendeten Platins durch den Versuch selbst chemisch rein wieder dar; dann aber kann die ganze übrige Quantität desselben leicht wiedergewonnen werden, wenn man zu den alkoholischen Flüssigkeiten, welche den Ueberschuss der bei Fällung des Ammoniumplatinchlorids zugesetzten Platinlösung enthalten, etwas Salmiak setzt. Den dadurch erhaltenen Niederschlag braucht man nur abzufiltriren, zu glühen und das so gewonnene Platin mit etwas Salzsäure auszukochen, um es ganz rein wieder zu erhalten. Wie leicht aus dem gewonnenen Metall das Reagens wieder hergestellt werden kann, brauche ich nicht weiter auseinander zu setzen. Selbst den Aether enthaltenden Alkohol kann man wieder gewinnen, wenn man sich die geringe Mühe geben will, ihn abzudestilliren.

Endlich wirft Herr Krahmer meiner Methode, den Harnstoff zu bestimmen, vor, dass es unmöglich erscheine, die im frischen Urin enthaltenen Ammoniak- und Kalisalze auf die von mir angegebene Weise mit Sicherheit zu bestimmen und zu scheiden, da nicht blos der Salmiak, sondern auch zum Theil das Chlorkalium bei der zum Einäschern des Filters erforderlichen Temperatur sich verflüchtigen könne, während Kaliumpla-

*) *Poggend. Annal.* LXVI, 158.

tinchlorid in der geschmolzenen Masse zurückbliebe und beim Auswaschen verloren gehen könne.

Allein der Verlust an Chlorkalium kann die Güte der Harnstoffbestimmung nicht schmälern, da es in Beziehung auf diese nur darauf ankommt, dass die Menge Platin bestimmt wird, welche in dem aus frischem Harn durch Zusatz von Platinchlorid, Alkohol und Aether erzeugten Niederschlage enthalten ist. In Bezug auf die *Harnstoffbestimmung* ist also die Flüchtigkeit des Chlorkaliums bei starker Hitze in keinem Falle nachtheilig, und man kann daher, wenn man nicht zugleich das Kali und Ammoniak bestimmen will, unbeschadet derselben den platinhaltigen Niederschlag der stärksten Hitze aussetzen, wodurch dann freilich die genaue Bestimmung des Kali's unmöglich wird.

Allein wenn man bei der Bestimmung des Kali's und Ammoniaks im Harn genau so verfährt, wie ich es in meinem Aufsatze beschrieben habe *), so ist man sicher, nicht nur den Harnstoff genau bestimmen zu können, sondern auch das Kali und Ammoniak. Meine Vorschrift ist nämlich nicht, wie Herr Krahmer anführt, den Platinniederschlag *einzuäschern*, wobei natürlich Chlorkalium verloren gehen müsste, sondern nach derselben soll man ihn in einem *gut zugeleckten* Tiegel zur Rothglühhitze erhitzen, so lange, bis keine Dämpfe mehr aus demselben entweichen. Bei dieser Operation wird das Filter natürlich nicht eingeäschert; dagegen kann, weil ein verschlossener Tiegel angewendet wird, keine wägbare Menge Chlorkalium verflüchtigt werden.

Es wird zwar von Jacquelain**) angegeben, dass das Kaliumplatinchlorid selbst nach langem Schmelzen nicht vollständig zersetzt wird. Allein diess ist nur dann der Fall, wenn man es ohne Beimengung organischer Substanzen erhitzt. Glüht man es dagegen zugleich mit organischen Körpern in einem verschlossenen Tiegel, wie in dem vorliegenden Falle mit dem Filter, in welches der Platinniederschlag eingehüllt wird, ehe man ihn glüht, so ist es leicht, dasselbe mittelst der Producte der trocknen Destillation derselben vollständig zu zersetzen. So viel ist wenigstens gewiss, dass es mir bei meinen jetzt schon ziemlich zahlreichen Ver-

*) Poggend. Annal. LXVI, 133.

**) *Ann. de Chim. et de Phys.* LXXIV, 213.

suchen nicht ein *einziges Mal* vorgekommen ist, dass die Salzsäure, welche ich zum Auslaugen der verkohlten Masse anwendete, gelb gefärbt abgeflossen wäre. Sie enthielt nie auch nur eine Spur von Platin.

LIII.

Ueber das Blut.

Von

Dr. *Ch. Bonnet.*

(Auszug aus einem Briefe an Dumas.)

(Annales de Chimie et de Physique, T. XXI, p. 189.)

Wenn man Blut beim Austreten aus der Ader in Zuckerwasser fallen lässt und, nachdem man das Gemenge geschüttelt hat, abfiltrirt, so bleiben auf dem Filter rothe Kügelchen zurück, während das Filtrat ein vollkommen durchsichtiges Serum darstellt, aus welchem sich nach einiger Zeit ein faseriger, gallertartiger Klumpen absetzt, welcher dem durch die *crusta inflammatoria* gebildeten ähnlich ist, aber weniger Consistenz besitzt. Bringt man in das zum Auffangen der Fibrinlösung bestimmte Gefäss irgend ein Reagens, das ohne Wirkung auf die wässerige Flüssigkeit ist, so lässt sich genau angeben, ob das Reagens die Coagulation des Fibrins bewirkt oder nicht. Als ich nach dieser Methode Versuche anstellte, fand ich, dass die das aufgelöste Fibrin enthaltende wässerige Flüssigkeit kein Coagulum liefert, wenn sie 1) in schwache Lösungen der Alkalien, wie des Kali's, Natrons und des Ammoniaks, und der kohlensauren Salze dieser Basen, 2) in verschiedene Salzlösungen, wie des Chlornatriums, salpetersauren Kali's, des Chlorammoniums, Jodkaliums und schwefelsauren Natrons fällt.

Diese Eigenschaft der Alkalien, des Kochsalzes, des salpetersauren Kali's und des schwefelsauren Natrons ist von vielen Chemikern schon erwähnt worden. Ich begnüge mich, diese Eigenschaft durch neue Versuche zu bestätigen, und zwar nach einem Verfahren, nach welchem man vollkommen klare Resultate erhält, *indem die Reagentien* auf das noch nicht coagulirte und in dem

durchsichtigen und farblosen Serum aufgelöste Fibrin einwirken. Ich stellte nach dieser Methode folgende Versuche an, die unabhängig von den bis jetzt veröffentlichten dastehen:

1) Abkochungen von gerbsäurehaltigen vegetabilischen Substanzen verhindern die Coagulation des Fibrins.

Ich bestätigte diese Eigenschaft mit den Abkochungen der Gerbsäure, Chinarinde, der Galläpfel und der Wurzel von *Polygonum Bistorta*.

2) Säuren, die mit so viel Wasser verdünnt wurden, um Eiweiss nicht zu coaguliren, nehmen dem Fibrin ebenfalls die Eigenschaft, eine Gerinnung zu bilden. Ich fand durch mehrere Versuche diese Eigenschaft bei der verdünnten Schwefelsäure, Essigsäure und Oxalsäure.

3) Alle alkalischen oder sauren animalischen Substanzen verhindern gleichfalls die Coagulation des Fibrins. So bewirkt Galle, welche durch Natrongehalt alkalisch reagirt, zersetzter und ammoniakalisch gewordener Eiter, dass sich das Blut nur unvollständig oder gar nicht coagulirt, je nach dem Verhältnisse, in welchem man das Gemenge vornahm. Eben so verhält sich Harn, Magensaft und Milch, die durch Aussetzen an die Luft während 4 bis 5 Tagen sauer geworden ist.

Animalische Substanzen, die weder sauer noch basisch reagiren, wie frische Milch, Abkochung des Horns, sind ohne Einfluss auf die Coagulation des Blutes.

4) Sehr wirksame Substanzen bewirken keine Coagulation des Fibrins. Solche Substanzen sind: Auflösungen von essigsaurem Morphium, Abkochungen von Schierling, Nux vomica, Digitalis, Belladonna und selbst eine Auflösung von arseniger Säure.

Die meisten dieser Resultate weichen sehr von denen ab, die man mit Recht hätte erwarten können; ich war deshalb erstaunt, zu sehen, dass unter Anderem auch die Abkochungen der Gerbsäure und der Chinarinde, hauptsächlich aber verdünnte Säuren das Coaguliren des Blutes verhindern. Um jeden Irrthum zu vermeiden, wiederholte ich die Versuche viele Male und wechselte mit der Methode. Ich begnügte mich nicht, die im Anfange dieses Briefes erwähnte Methode zu befolgen und die wässerige Flüssigkeit, welche das Fibrin aufgelöst enthielt, in ein

Reagens fallen zu lassen; ich mischte vielmehr das Blut, sowie es aus der Ader strömte, mit Zuckerwasser und mit den Substanzen, die ich dem Versuche unterwerfen wollte, brachte das Ganze unmittelbar darauf auf ein Filter und beobachtete, ob sich in der filtrirten Flüssigkeit ein Coagulum bilde oder nicht. Die nach zwei verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate sind identisch und bestätigen sich gegenseitig.

Es folgen nun die Einzelheiten der zwei Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Rey mit verdünnter Schwefelsäure anstellte:

1) Den 17. April 1842 machten wir folgendes Gemenge:

Wasser	4 Centilitres.
Zuckersirup	1 „
Blut, im Augenblicke des Ausströmens	½ „

Dieses Gemenge wurde filtrirt und der filtrirte Theil in

Wasser	½ Centilitre,
Schwefelsäure	3 Tropfen

aufgefangen.

Der filtrirte Theil blieb durchsichtig, ohne Spur von Coagulation; die geringe Menge der färbenden Substanz, die durch's Filter gegangen war, hatte sich geschwärzt.

2) Den 19. April 1842 machten wir folgendes Gemenge:

Gesättigte Zuckerlösung	10 Centilitres,
Schwefelsäure	25 Tropfen,
Blut	1 Centilitre.

Das Gemenge nahm sogleich eine schwarze Farbe an; beim Filtriren ging der wässerige Theil gleichfalls schwärzlich durch das Filter. Eine halbe Stunde nachher zeigte sich noch keine Spur von Coagulation, während sie nach dieser Zeit noch stattgefunden hatte, wenn Zuckerwasser und Blut in demselben Verhältnisse gemischt und filtrirt worden waren. Es ist hierbei zu bemerken, dass ein Gemenge von 1 Decilitre Zuckerwasser und 25 Tropfen Schwefelsäure Eiweiss nicht coagulirt.

Bei Vergleichung dieser Beobachtungen glaube ich 4 Classen von Substanzen aufstellen zu können, hinsichtlich ihrer Einwirkung auf das Fibrin und die Blutkügelchen.

In die erste Classe gehören alle diejenigen Substanzen, welche die Flüssigkeit unverändert lassen; sie ändern weder die Structur der Kügelchen, noch die Eigenschaften des Fibrins. Ich

fand diese Eigenschaft bei dem Serum und den Zuckerlösungen und bedaure, nicht auch die zur Nahrung bestimmten Abkochungen, wie die Rinds- und Schöpsbouillon, auf ähnliche Eigenschaften untersucht zu haben.

Zur zweiten Classe zähle ich die Substanzen, die sich umgekehrt wie die Zuckerlösungen verhalten und zu gleicher Zeit die Kügelchen und das Fibrin verändern, d. h. die ersteren auflösen und die Coagulation des letztern verhindern. Zu diesen Substanzen gehören die Alkalien, die Ammoniaksalze, unter diesen hauptsächlich das Ammoniumsulfhydrat, und endlich die schwachen Säuren.

In die dritte Classe gehört das Wasser, weil es die Blutkügelchen löst und dem Fibrin die Eigenschaft, zu coaguliren, nicht entzieht.

Zu der vierten Classe endlich zähle ich Auflösungen, welche die Kügelchen unangetastet lassen und das Fibrin auflösen; ich erwähne hauptsächlich des Chlornatriums, des Jodkaliums und des salpetersauren Kali's.

Da eine grosse Anzahl von Reagentien sich so verschieden gegen das Fibrin und die Hüllen der Blutkügelchen verhält, so möchte man daraus den Schluss ziehen, dass beide verschiedenartiger Natur seien. Die eben angeführten Fälle könnten zur Lösung der Aufgabe dienen helfen, über welche Dumas im vorigen Juni eine Arbeit ankündigte, ob nämlich Unterschiede oder Beziehungen zwischen der Zelle der Blutkügelchen und anderen näheren Bestandtheilen der Thiere stattfinden.

Ich unternahm die Versuche, deren Resultate ich summarisch angab, in der Absicht, die noch so dunkle Frage über die Art und Weise der Wirkung der Arzneisubstanzen, welche in die Circulation eintreten, einigermaassen zu erhellen. Es ist zwar wahr, dass ich in dieser Hinsicht wenig interessante Resultate erhielt, glaube mich jedoch zu folgenden Folgerungen berechtigt:

1) Auflösungen von essigsaurem Morphium, Abkochungen von Nux vomica, Schierling, Digitalis und Belladonna verändern in keinerlei Art den Zustand des Fibrins und der Blutkügelchen. Daraus lässt sich schliessen, dass ihre Wirkung auf den lebenden Menschen unabhängig von jeder chemischen Einwirkung auf das Blut sei.

2) Schwache Säuren und salpetersaures Kali werden oft zur Stillung von Blutflüssen angewendet. Die ersteren jedoch lösen die Blutkügelchen und das Fibrin auf und das letztere das Fibrin allein. Der Reaction auf das Blut zufolge sollte füglich der Blutfluss vermehrt werden. Dieser Gegensatz zwischen den allgemein angenommenen Vorschriften und den Schlüssen, die man aus den chemischen Versuchen zieht, muss veranlassen, von Neuem die Wirksamkeit der ersteren zu prüfen und zu untersuchen, ob die blutstillende Eigenschaft der verdünnten Säuren und des salpetersauren Kali's, vorausgesetzt, dass sie wirklich existirt, nicht von einem Nebenumstande, wie vielleicht von der Temperatur des Wassers, welches zum Vehikel diente, herrührt.

3) Gewisse Salzlösungen haben die Eigenschaft, fibrinhaltige Geschwülste zu zertheilen. Man fand durch empirische Versuche, dass sich die Auflösungen von Chlorammonium, Chlornatrium und Jodkalium als die wirksamsten zeigten. Chemische Versuche thun dar, dass sie die Eigenschaft haben, das Fibrin aufzulösen. Wenn diese Eigenschaft im Wesentlichen mit ihrer auflösenden Kraft zusammenhängt, so könnte man salpetersaures Kali, da es das Fibrin leicht auflöst, auch zur Zertheilung der Geschwülste anwenden. Jedenfalls hätte man bei diesen Auflösungsmitteln diejenigen zu unterscheiden, welche, wie das Jodkalium, Kochsalz und salpetersaures Kali, nur auf das Fibrin einwirken, von denjenigen, die zu gleicher Zeit, wie der Salmiak, Fibrin und die Blutkügelchen auflösen.

4) Die Zuckerlösungen haben allein unter allen Substanzen, welche ich untersuchte, die Eigenschaft, die Form der Blutkügelchen und die Bildsamkeit des Fibrins zu erhalten, und verdienen deshalb in therapeutischer Beziehung untersucht zu werden.

LIV.

Ueber eine analytische Eigenschaft der geistigen und Milchsäure-Gährung und ihre Anwendung zur Kenntniss der Zuckerarten.

Von

Dubrunfaut.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI, p. 169.)

Schon seit dem Jahre 1830 erkannte ich, dass der Rohrzucker, ehe er die geistige Gährung eingehen kann, eine Umwandlung erleidet, durch welche er dem Traubenzucker ähnlich wird. Die Richtigkeit dieser Beobachtung wurde seitdem durch mehrere Gelehrte und hauptsächlich durch die von Biot entdeckte optische Reaction bestätigt.

Die Untersuchung der geistigen Gährung durch optische Beobachtungen wurde von Biot selbst begonnen und von Mitscherlich und Soubeiran fortgesetzt; die Untersuchungen dieser Gelehrten beschränkten sich aber darauf, nachzuweisen, dass die anderen gährungsfähigen Zuckerarten, als der Rohrzucker, während der Gährung ihre ursprüngliche Drehungsrichtung nicht verändern.

Bei sorgfältiger Wiederholung dieser Versuche kam ich zu folgenden Resultaten:

Wenn man eine Lösung von umgewandeltem Zucker *(sucre interverti)*, dessen Rotation man bei einer Temperatur von 13° gemessen hat, gähren lässt, so verändert sich die Rotation der Flüssigkeit so lange nicht, als $\frac{3}{5}$ ungefähr des Gewichts an Zucker nicht in Alkohol übergegangen sind. Dieser Versuch wird leicht ausgeführt, indem man die gährende Flüssigkeit theilt und die Theile zu gleicher Zeit den optischen Beobachtungen und der Destillation unterwirft, um den Gang der Alkoholerzeugung mit den Veränderungen im Drehungsvermögen messen zu können.

Von diesem Zeitpuncte an, d. h. nachdem ungefähr $\frac{2}{5}$ des dem Versuche unterworfenen Zuckers in Alkohol umgewandelt *sind*, bemerkt man, dass die Drehung in ihrer Intensität Ver-

änderungen erleidet. Vergleicht man diese Veränderungen, die sich durch die Sexagesimalgrade des Biot'schen Apparates ausdrücken lassen, mit der zugleich erzeugten und mit dem Gay-Lussac'schen Alkoholometer gemessenen Menge Alkohol, so findet man, dass, wenn sich der Alkohol in arithmetischem Verhältnisse entwickelt, die Abnahme der Abweichungsgrade in geometrischer Progression erfolgt.

Diese einfache optische Analyse der geistigen Gährung des umgewandelten Zuckers genügt zu der Annahme, dass dieser Zucker kein einfacher sei, sondern aus verschiedenartigen Elementen mit entgegengesetzter Drehung bestehe. Diese Annahme wird übrigens durch rein chemische Versuche bestätigt, die ich weiter unten angeben werde.

Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, gebe ich dieser eigenthümlichen Art der so eben beschriebenen geistigen Gährung den Namen: *Elective geistige Gährung (fermentation alcoholique élective).*

Stellt man einen ähnlichen Versuch mit Zuckerarten an, welche, wie der reine Traubenzucker, chemisch einfach zu sein scheinen, so bemerkt man zu allen Zeiten der Gährung, dass die Verminderung der Abweichungsgrade der in derselben Zeit erzeugten Alkoholmenge proportional ist. Hierbei ist ebenfalls die optische Reaction in völligem Einklange mit den rein chemischen Methoden, um die einfache Natur des dem Versuche unterworfenen Körpers festzustellen.

Vermischt man absichtlich einfache Zuckerarten und beobachtet in diesen Gemengen das Fortschreiten der geistigen Gährung und die Abnahme der Drehung, so bemerkt man keine durch diese Reaction bewirkte Analyse, d. h. zu allen Zeiträumen der Gährung entsprechen gleiche Mengen erzeugten Alkohols gleichen Drehungsabnahmen. Die geistige Gährung erstreckt sich also in diesem Falle gleichmässig auf alle Zuckerarten, ohne dass sie die eine oder die andere vorzuziehen scheint.

Dieselbe Prüfungsmethode, auf Gemenge von reinem krystallisirtem Traubenzucker und umgewandeltem Zucker in bekanntem Verhältnisse angewendet, beweist auch, dass die beiden Zuckerarten zu gleicher Zeit in die weinige Gährung übergehen; zu jeder Zeit der Gährung zersetzen sie sich in proportionalen Mengen und diese Quantitäten sind denen des Gemisches gleich.

Diese letzteren Resultate halte ich für genau, ungeachtet der Schwierigkeiten, welche sich der Bestätigung durch den Versuch entgegenstellten; sie stimmen aber keineswegs mit den Erscheinungen überein, die der umgewandelte Zucker unter denselben Bedingungen darbietet.

Die optische Analyse dieser Erscheinungen zeigt in der That, dass der erste zuckerhaltige Körper, der sich bei der Gährung des Fruchtzuckers zersetzt, ein in optischer Beziehung neutraler Zucker ist. Sie zeigt gleichfalls, dass der sich zuletzt zersetzende Theil eine Zuckerart mit starker Rotation nach Links ist, ferner, dass die zuckerartigen Körper, welche sich während dieser beiden Puncte zersetzen, gemengte Rotation haben und wahrscheinlich Gemenge in veränderlichem Verhältnisse von neutralem Zucker und stark nach Links drehendem Zucker sind.

Diese verschiedenen Zuckerarten oder Gemenge von Zucker haben also augenscheinlich hinsichtlich ihres Gährungsvermögens verschiedene Eigenschaften, da die Reactionen, welche sie äussern, Erscheinungen sind, die sich immer in derselben Ordnung und mit einer Kraft darbieten, die keine auffallenden Verschiedenheiten zeigt.

Alle Arten des Traubensaftes und des Fruchtsaftes reifer Früchte (die Soubeiran *Chulariose* und Baudrimont *Carpomel* nannte) verhalten sich bei der geistigen Gährung dem umgewandelten Zucker analog und scheinen demnach mit ihm identisch zu sein *).

Alle hinreichend concentrirten Sirupe bewirken mit der Zeit einen reichlichen Niederschlag von deutlich unterschiedener Glucose mit Drehungsvermögen nach Rechts u. s. w.

Mehrere Gelehrte und unter ihnen namentlich Mitscherlich und Soubeiran reiheten diese Erscheinung der von Biot so vollständig bei den Trauben beobachteten an. Denn wenn sie

*) Setzt man Honig versuchsweise der geistigen Gährung aus, so findet eine Zunahme der Rotation nach Links statt, was eine Folge des Vorhandenseins von Rohrzucker und dessen Umkehrung durch das Ferment ist. Von diesem Zeitpuncte an schreitet die Gährung des Honigs wie die des Fruchtzuckers vor sich. Nur gegen das Ende der Gährung geht die Rotation nach Rechts über, so dass der Honig, der sich zuletzt ersetzt, ein nach Rechts ablenkender Zucker ist, der wohl noch einer besondern Prüfung bedarf.

den Fruchtzucker und den umgewandelten Zucker als einfache Zucker betrachteten, so nahmen sie ferner an, dass die Krystallisationskraft diesen nach Links ablenkenden Zucker in nach Rechts ablenkende Glucose verwandle.

Folgende Beobachtungen sind dieser Theorie entgegen.

Wenn man einen Frucht- oder umgewandelten Zuckersirup sich selbst überlässt, nachdem man vorher genau ihre Rotation nach Links gemessen hat, und diese Rotation abermals misst, wenn die Sirupe so fest wie möglich geworden sind, so findet man, dass die Abweichung des vorsichtig wieder aufgelösten Gemenges keine Veränderung erlitten hat. Nimmt man andererseits einen Theil eines solchen festen Sirups und trennt vermittelst Pressen den festen Theil von dem flüssigen, so bemerkt man, dass der feste Theil aus nach Rechts ablenkendem Traubenzucker besteht, während der flüssige Theil, für sich untersucht, eine Zuckerart ist, die weit stärker nach Links ablenkt als der ursprüngliche Sirup; die Abweichung hat genau um so viel nach Links zugenommen, als die Abweichung in entgegengesetzter Richtung beträgt, welche durch die entfernte Glucose hervorgebracht wurde.

Auf welche Weise ich es auch anstellte, es gelang mir nicht, in dem umgewandelten Zucker eine solche Krystallisation hervorzubringen, dass das dem Gemenge eigenthümliche Rotationsvermögen sich verändert hätte.

In Folge dieser Thatsachen nun ist es unmöglich, anzunehmen, dass die Glucose, welche sich durch Krystallisation aus dem Fruchtzucker oder umgewandelten Zucker ausscheidet, nicht schon fertig gebildet in den Säften vorhanden sei; nur erlaubt die elective Reaction, welche ich bei der Gährung dieser Zuckersäfte beobachtete, eben so wenig anzunehmen, dass die Glucose darin nur im einfachen Gemenge mit dem nach Links drehenden Zucker sei.

Präparirt man eine gährungsfähige Flüssigkeit mit umgewandeltem Zucker dergestalt, dass sie 0,10 p. C. reinen Alkohol zu erzeugen vermag, unterbricht man die Gährung, wenn sich 0,08 Alkohol entwickelt hat, und dampft darauf die Flüssigkeit ab, um den Alkohol abzuscheiden und den nicht zersetzten Zucker in Sirupsconsistenz zu bringen, so erhält man einen stark gezuckerten Sirup, welcher bei gleicher Dichtigkeit und einer Temperatur

von 14° die Polarisationsebene nach Links und zwar dreimal stärker als der umgewandelte Zucker ablenkt.

Dieser Zucker verliert ein Viertheil von seinem Drehungsvermögen, wenn die Temperatur von + 14° auf + 52° steigt. Ueberlässt man denselben sich selbst, so krystallisirt er nicht; er erleidet sehr bald die weingeistige Gährung und verändert sich durch Sieden mit Wasser und durch die Alkalien, weniger leicht jedoch als die krystallisirte Glucose.

Unter gewissen Bedingungen bildet er mit dem Kalke ein basisches, in Wasser wenig lösliches Salz; er löst sich in Alkohol von 90° sehr leicht, doch mehr in der Wärme als in der Kälte. Man kann ihn leicht aus den Fruchtsäften ausziehen, wenn man dieselben mit Kalk, Blei oder Alkohol geeignet behandelt*).

Das Verhalten dieses Zuckers in der geistigen Gährung, welcher ihr in geringem Grade die durch die optischen Erscheinungen bemerkte elective Reaction ertheilt, gestattet nicht, denselben als einen einfachen zu betrachten; im Gegentheile glaube ich, dass dieser Zucker eben so wie der vorher beschriebene, neutrale Zucker aus zwei Zuckerarten von entgegengesetzter Rotation besteht, wovon eine Glucose ist.

Die Milchsäuregährung erzeugt in den verschiedenen Zuckerarten den für die geistige Gährung beschriebenen ähnliche Reactionen.

Beobachtet man den Gang der Milchsäuregährung der Zuckerarten und vergleicht die Säureentwickelung, welche man durch Sättigen misst, mit dem gleichzeitigen Verschwinden des Zuckers, das man durch Abnahme der Rotation der gährenden Flüssigkeit bestimmt, so findet man bei der krystallisirten Glucose, dass gleiche Säuremengen, zu jedem Zeitpuncte der Gährung erzeugt, gleichen Winkelabweichungen an Biot's Apparate, folglich auch

*) Durch ähnliche Behandlung kann zugleich die durch die elective Gährung angedeutete neutrale Verbindung isolirt werden; ich habe Grund, sie für identisch mit einer Zuckerart zu halten, welche zuerst Mitscherlich kennen lehrte. Ich fand, dass beide Zuckerarten mehrere Eigenschaften gemein haben; für jetzt erwähne ich nur eine der bemerkenswerthesten. Bei einer Temperatur von 13 bis 14° sind beide neutral, während sie bei höherer Temperatur nach Links und bei niederer nach *Rechts* ablenken.

auch gleichen Verhältnissen Glucose entsprechen. Es liegt darin ein neuer Beweis für die Einfachheit der krystallisirten Glucose.

Als ich umgewandelten oder einen ähnlichen Zucker der Milchsäuregährung unterwarf, machte ich folgende Beobachtungen.

Operirte ich mit einer zuckrigen Flüssigkeit, die unter den angegebenen Bedingungen 24 Sexagesimalgrade nach Links ablenkte, so bemerkte ich, dass, sobald die Milchsäuregährung anfing, die Drehung anstatt, wie man hätte vermuthen sollen, schwächer zu werden, zunimmt und sich im Verhältnisse zur erzeugten Säure steigert, bis sie endlich zu 36° L. gekommen ist. Sie bleibt alsdann constant, und die Flüssigkeit hat aufgehört zu gähren; es ist eine Zuckerart mit starkem Drehungsvermögen nach Links entstanden, deren Eigenschaften den vorher beschriebenen völlig analog sind.

Diese Thatsachen lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass die in der sauren Gährung des Fruchtzuckers verschwundene Zuckerart, Glucose, Links ablenkend, sei, dass das Verhältniss dieser Glucose durch die Endablenkung minus der anfänglichen Ablenkung ausgedrückt werden kann, d. h.

$$36° \text{ L.} - 24° \text{ L.} = 12° \text{ R.}^*).$$

Untersucht man die Menge der bei diesem Versuche entwickelten Säure, so findet man, dass dieselbe genau derjenigen entspricht, welche von einer Menge für sich gegohrener Glucose herrührt und unter denselben Bedingungen des Versuchs 12° R. ablenkt.

Aus diesen Thatsachen scheint mir hervorzugehen, dass die Milchsäuregährung, auf ähnliche Weise wie die Krystallisation, die Eigenschaft besitzt, umgewandelten Zucker von reiner Glucose abzuscheiden; nur scheint sie davon eine weit grössere Menge zu trennen.

Ein eben so bemerkenswerther Umstand meines Versuchs bestand in der Verzögerung der Milchsäuregährung, und ferner darin, dass der Links ablenkende Zucker unangetastet blieb.

Ich habe mir übrigens vorgenommen, diese Untersuchung noch fortzusetzen.

Die Eigenschaft des umgewandelten Zuckers und der von ihm abgeleiteten, neutralen oder Links ablenkenden Zuckerarten,

*) *L. bedeutet Links* und R. Rechts.

durch Temperaturveränderung regelmässige und constante Veränderungen in ihrem Drehungsvermögen zu erleiden, liefert noch fernere Aufschlüsse über die vorliegende Frage.

Ich habe an einem andern Orte angegeben, dass der umgewandelte Zucker, indem sich seine Temperatur von + 14° auf + 52° steigert, die Hälfte seines Drehungsvermögens verliert. So würde eine Lösung desselben, die bei 14° C. eine Winkelablenkung von 24° C. zeigt, bei 52° nur die Polarisationsebene um 12° L. ablenken; der Saft hätte demnach durch diese Temperaturerhöhung 12° L. Ablenkung verloren. Da nun derselbe Sirup bei der Milchsäuregährung, wie ich so eben sagte, eine Quantität 12° R. ablenkender Glucose verliert, so steigert sich seine Drehung auf 36° L. und der Sirup verliert in diesem Zustande, indem seine Temperatur von 14° auf 52° steigt, ein Drittheil seines Drehungsvermögens, d. h. 12° L.; diese Veränderung ist demnach mit der bei der Milchsäuregährung stattfindenden identisch.

Diese Thatsachen scheinen mir ferner die aufgestellte Ansicht zu bestätigen, dass nämlich die Milchsäuregährung aus dem umgewandelten Zucker einen nach Rechts ablenkenden Zucker abscheidet, der, eben so wie die Glucose, wenig oder gar nicht in seinen Rotationseigenschaften durch den Temperaturwechsel verändert wird, und dass die Substanz, welche im umgewandelten Zucker constante Veränderungen der Drehung mit der Temperatur erleidet, vollständig mit dieser Eigenschaft in der Verbindung bleibt, welche, meinen Versuchen zufolge, der Umwandlung in der Milchsäuregährung widersteht.

Die hauptsächlichsten Schlüsse, die aus vorstehender Abhandlung gezogen werden können, sind folgende:

1) Umgewandelter Zucker (*sucre interverti*) und die ihm ähnlichen Trauben- und Fruchtsirupe u. s. w. sind keine chemisch einfachen Zuckerarten; durch Krystallisation können sie nicht, wie man angegeben hat, in Glucose umgewandelt werden; dieser Process kann nur einen gewissen Antheil völlig charakterisirter Glucose ausscheiden, und das Rotationsvermögen der Mutterlauge nach Links vermehrt sich um das ganze entgegengesetzte Drehungsvermögen der abgeschiedenen Glucose.

2) Durch verschiedene Methoden lässt sich aus dem umgewandelten ein nicht krystallisirbarer Zucker abscheiden, der, unter andern charakteristischen Eigenschaften, mit einem Drehungsver-

mögen nach Links begabt ist. Letzteres ist bei einer Temperatur von 14° C. das Dreifache des umgewandelten Zuckers bei derselben Temperatur. Dieser Zucker scheint noch nicht auf einen solchen Grad der Reinheit gebracht worden zu sein, um als einfach betrachtet werden zu können.

3) Bei Untersuchung der geistigen Gährung des umgewandelten Zuckers vermittelst Destillation und dem optischen Apparate ergab sich, dass dieser Zucker kein einfacher ist. Der zuerst verschwindende Zucker ist in optischer Beziehung vollkommen neutral, der zuletzt verschwindende hingegen ein nicht krystallisirbarer Zucker mit starker Drehung nach Links.

4) Die Milchsäuregährung bewirkt in dem umgewandelten Zucker ebenfalls eine Art von Zersetzung; ihre anfängliche Einwirkung, anstatt sich, wie bei der geistigen Gährung, auf die neutrale Verbindung zu erstrecken, dehnt sich auf die Glucose aus, die schon fertig gebildet in dem umgewandelten Zucker zu bestehen scheint.

5) Unterwirft man einfache Zuckergemenge der geistigen Gährung, so scheint keine zerlegende Einwirkung stattzufinden. Die Umwandlungen finden aber so gut bei den einfachen Zuckergemengen wie bei den getrennten Zuckerarten statt; die Mengen der beiden Zuckerarten, welche sich zu allen Zeitpuncten der Gährung zersetzen, stehen zu einander stets in derselben Beziehung wie zu dem Gemenge.

LV.
Ueber Glucose.

Von
Dubrunfaut.

(Ann. de Chim. et de Phys. XXI, 178.)

Dumas belegte mit dem Namen *Glucose* verschiedene zuckerartige Producte von undeutlicher, warzenähnlicher Krystallisation. Dieser Körper ist identisch, gleichviel ob er aus Früchten, aus dem Honig und dem diabetischen Harne herstammt, oder durch geeignete Behandlung des Stärkemehls oder der Holzfaser gewonnen worden ist.

Die durch Reaction des Malzes auf Stärkemehl zuerst von mir dargestellte Glucose wurde als identisch mit den oben angeführten Arten betrachtet, bis Biot, durch Anwendung optischer Beobachtungen auf derartige Körper, in der Malzglucose ein grösseres Drehungsvermögen, wiewohl in derselben Richtung, zu erkennen glaubte. So gab Biot an, dass gut krystallisirte und durch Alkohol gereinigte Glucose, welche von Jacquelain auf eigenthümliche Art dargestellt worden war, eine doppelt so grosse Drehung als Traubenglucose zeigte.

Malzglucose, die nach der von Guérin angegebenen Methode mit Alkohol gereinigt worden war, erlaubte mir, hauptsächlich ihre optischen Eigenschaften zu untersuchen, die bis jetzt nur an unreinen Producten beobachtet worden waren.

Diese Zuckerart scheint rhomboëdrische Gestalt eben so wie die Traubenglucose zu zeigen. Eben so wie diese nimmt sie beim Krystallisiren an Volumen zu; bei der Gährung liefert sie dieselbe Menge Alkohol und erleidet nicht wie der umgewandelte Zucker die in der vorigen Abhandlung erläuterte elective Gährung.

Sie ist in Alkohol weniger löslich als die Traubenglucose und wird durch Sieden mit Wasser und durch Alkalien weniger verändert. Ihr Drehungsvermögen ist dreimal grösser als das der Traubenglucose. In der frischen Auflösung zeigt sie nicht wie die letztere eine verschiedene Drehung von der, welche sie einige Stunden nach der Auflösung besitzt. Man wird sich erinnern (*Compt. rend. XXIII, p.* 385; *Annal. d. Chim. de Phys. XVIII, p.* 99), dass die Traubenglucose und ähnliche Körper im Augenblicke ihrer Lösung in Wasser das Doppelte der Drehung als einige Stunden später zeigt.

Wenn man Malzglucose eine hinreichende Zeit hindurch mit Schwefelsäure sieden lässt, so entsteht eine Glucose, die in allen Stücken mit der Traubenglucose identisch ist.

Dieselbe Glucose ist das gährungsfähige erste Product der Einwirkung der Säuren auf Stärke und das Endproduct der Einwirkung stickstoffhaltiger, dem Kleber ähnlicher Substanzen auf denselben Körper. Sie findet sich in den Producten der freiwilligen Zersetzung der Stärke, welche von Saussure untersucht worden sind, als gährungsfähiges Product bei Kirchhoff's schönen Versuchen, ferner noch bei meiner Untersuchung

über die Zuckerbildung aus dem Stärkemehl durch Malz und Aufgüsse desselben, und endlich bildet sie die Basis gährungsfähiger Abkochungen von Samen.

Der Stärkezucker mit doppelter Rotation, der von Biot untersucht und von Jacquelain dargestellt wurde, ist nur ein Gemenge von zwei Glucosenarten mit einfacher und dreifacher Rotation zu gleichen Verhältnissen. Diese beiden zusammen gegohrenen Zuckerarten zeigen bei der optischen Prüfung die Eigenschaften eines einfachen Zuckers, d. h. sie brauchen nicht die elective Analyse durch die geistige Gährung zu erleiden.

Misst man die Drehung verschiedener direct oder indirect gährungsfähiger Substanzen, welche durch Veränderung des Stärkemehls entstehen, und bezieht man diese Drehungen auf Gewichte dieser Zuckerarten, welche eine gleiche Menge Alkohol zu erzeugen vermögen, so gelangt man zu einem Resultate, das nicht ohne Interesse für das Studium der optischen Reactionen ist.

Denn nimmt man nach dieser Methode das Rotationsvermögen der seit einiger Zeit aufgelösten Traubenglucose als Einheit an, so wird das Rotationsvermögen derselben Glucose, unmittelbar nach ihrer Auflösung beobachtet, = 2 sein. Malzglucose wird ein Drehungsvermögen von 3 haben. Das Dextrin endlich, welches verschiedene gährungsfähige Körper hervorzubringen fähig ist, hat, sogleich nach dem Flüssigwerden des Stärkemehls durch den Malzaufguss beobachtet, unter denselben Bedingungen des Versuches ein Drehungsvermögen, welches gleich 4 ist.

Die Alkoholäquivalente dieser verschiedenen von dem Stärkemehl abgeleiteten Producte besitzen also Rotationsvermögen, die, mit Biot's Apparat gemessen, unter sich in bestimmtem Verhältnisse wie die Zahlen 1, 2, 3 und 4 sind.

LVI.

Bemerkungen über die Abhandlung von Poumarède und Figuier „über die Holzfaser *)."

Frémy sagt (*Journ. de Pharm. et de Chim. XII*, 174) in Betreff dieser Abhandlung, dass das Pektin, welches Poumarède durch Kali und Natron gereinigt habe, bekanntlich schon durch die geringste Menge eines Alkali's zersetzt werde. Hinsichtlich des von Poumarède angenommenen physiologischen Zustandes glaubt Frémy, dass die Gegenwart einer so grossen Menge Asche in einer organischen Substanz keineswegs normal, sondern als ein Zeichen der Unreinheit zu betrachten sei, was verhindere, aus der Elementaranalyse eines solchen Körpers irgend einen Schluss zu ziehen. Frémy findet ferner die Ansicht Poumarède's keineswegs haltbar, dass das Pektin weniger Wasserstoff enthielte als die Holzfaser, weshalb er beide Substanzen als isomer betrachtet.

LVII.

Ueber das Braunauer und das Seeläsgen'sche Meteoreisen.

(Nach den Mittheilungen des Herrn Prof. Göppert über die Verhandlungen der naturwissenschaftl. Section der schlesischen vaterländischen Gesellschaft.)

Den 8. Septbr. 1847. Als Herr Professor Dr. Fischer vor ungefähr drei Wochen Braunau besuchte und die daselbst aufbewahrten Aërolithen, von denen bereits Bd. XLII, 59 dies. Journ. die Rede gewesen, in Augenschein nahm, war er so

*) Dies. Journal XLII, 25.

glücklich, von dem Herrn Abt Rotter daselbst, in dessen Besitz die Aërolithen sich befinden, die Erlaubniss zu erhalten, so viel davon mittelst einer gehärteten Feile abfeilen zu dürfen, als zur Anstellung einer genauen qualitativen und quantitativen Untersuchung erforderlich war. Diese letztere ist nun im Laboratorium der hiesigen Universitäts-Apotheke von den Herren Prof. DD. Fischer und Duflos gemeinsam ausgeführt worden und hat bezüglich der Qualität und Quantität des grösseren von den am 14. Juli d. J. bei Braunau gefallenen, gediegenen Meteormassen für 100 Gewichtstheile derselben folgendes Resultat ergeben:

Eisen	91,882
Nickel	5,517
Kobalt	0,529
Kupfer, Mangan, Arsen Calcium, Magnium, Silicium Kohlenstoff, Chlor, Schwefel	2,072.

In Betreff des Arsens war es wegen Unzulänglichkeit des Materials nicht möglich, die einzigen unzweideutigen Reductionsproben auszuführen. Im Uebrigen geht aber aus Allem hervor, dass der Braunauer Aërolith bezüglich der Zusammensetzung mit dem von *Bohumilitz*, der ebenfalls in Böhmen fiel, die grösste Aehnlichkeit hat.

In Beziehung auf die Höhe, in welcher wohl das Platzen der Meteormasse stattgefunden haben dürfte, wurde noch Folgendes bemerkt. Bekanntlich fiel sie in zwei Stücken nieder, von denen das eine drei Fuss tief senkrecht in den Boden einschlug, das andere in die Stube eines kleinen Hauses durch Dach, Sparren und Decke gelangte. Der Oberförster Pollack hat den Winkel, welcher die Richtung des letzteren Stückes andeutete, zu 77° 30′ gemessen. Die Entfernung der Orte, auf welche die beiden Stücke auffielen, beträgt 1084 Wiener Klaftern 3 Fuss oder 6507 W. F. Die Höhe, in welcher der Meteorstein gesprungen sein muss, ist demnach = 6507 F. X Tang. 77° 30′ oder 29351 W. F. Da 1 W. F. 1,007,193 preussische Fuss, so beträgt diese Höhe 29562 pr. Fuss, oder 5562 Fuss über eine deutsche Meile.

In der Sitzung vom 20. Octbr. theilte Herr Prof. Fischer die Ergebnisse seiner fortgesetzten Untersuchung über das *Braunauer Meteoreisen* mit, welche er mit einem von dem Herrn Prälat Dr. Rotter ihm gütigst verehrten ganzen Stück von mehr als 20 *Grm. angestellt hatte*. Er suchte zunächst auszumitteln, aus

welchen verschiedenen Körpern dieses Meteoreisen zusammengesetzt sei, da es bei der mit Herrn Prof. Dr. Duflos gemeinschaftlich vorgenommenen Untersuchung, zu der ihnen, wie angegeben, nur die feinern Feilspäne zu Gebot standen, füglich als ein homogener Körper betrachtet werden konnte, und fand, dass es *drei verschiedene* enthalte. Der bei weitem vorwaltende, die Hauptmasse, ist eben, wie früher dargestellt worden ist, eine aus Eisen, Nickel, Kobalt mit geringen Mengen von Kohlenstoff, Chlor, Schwefel, Calcium u. s. w. zusammengesetzte Substanz. Ein zweiter ist der in dem Bericht vom 14. d. (Bresl. Z. Nr. 240) bereits erwähnte Körper, welcher in der Hauptmasse an vielen Stellen eingewachsen vorkommt und vorwaltend Schwefeleisen enthält, und ein dritter, der überall in der Masse verbreitet ist, stellt sich bei Einwirkung der Salzsäure auf das Meteoreisen in der Form weisser, glänzender Metallblättchen dar, wie solche auch in andern Meteoreisen, und namentlich von Berzelius in dem von *Bohumilitz*, gefunden worden sind. Bei der sehr geringen Menge beider Körper, die er erhielt, von den eingewachsenen 0,073 und von den Blättchen 0,045*) Grm., — musste er sich grösstentheils auf eine qualitative Untersuchung beschränken, doch hat er bei beiden das Eisen als vorwaltenden Bestandtheil auch quantitativ zu bestimmen gesucht.

Der eingewachsene Körper besteht aus Eisen in 100—78,9, Schwefel, mit der entsprechenden Menge Eisen zu Schwefeleisen verbunden, Nickel, Kohlenstoff und Chrom. Die Bestandtheile der Metallblättchen sind Eisen in 100=51, Phosphor, Nickel, Kohlenstoff und Kiesel.

Es sind dieselben Bestandtheile, die Berzelius von diesem Körper aus dem Bohumilitzer Meteoreisen dargestellt und zwar in dem Verhältniss: Eisen 65,977, Phosphor 14,023, Nickel 15,008, Kohlenstoff 1,422, Kiesel 2,007 angegeben hat.

Diese beiden Körper bilden, wenn von den übrigen Stoffen abgesehen wird, einen merkwürdigen Gegensatz; indem der erste

*) Diese Blättchen betragen noch lange nicht ein Procent der Masse; man muss daher eine weit grössere Menge von dieser anwenden, als ich im Ganzen hatte, um von diesen Blättchen so viel zu erhalten, als zu einer quantitativen Untersuchung erforderlich ist. Berzelius standen von dem Bohumilitzer Meteoreisen zu diesem Zwecke 60 Grammen zu *Gebote.*

vorwaltend *Schwefeleisen* ist, enthält der zweite grösstentheils *Phosphoreisen*. Dass der erste nur an einzelnen Stellen und in verhältnissmässig grösserer Masse, der zweite hingegen überall verbreitet, aber in sehr zarten Blättchen vorkommt, dürfte vielleicht seine Erklärung in dem verschiedenen Schmelz- und Erstarrungspuncte desselben finden. Das Phosphoreisen scheidet sich schon bei einem Grade des Erkaltens des Meteorolithen aus, bei dem das Schwefeleisen noch flüssig ist und daher in grösserer Menge zusammentreten kann.

Den 8. Decbr. 1847. In der heutigen Sitzung theilte Herr Prof. Duflos Folgendes mit: Vor etwa 8 Tagen wurde ich vom Herrn Mechanikus Ilgmann benachrichtigt, dass Herr Mechanikus Hartig auf einer Geschäftsreise in der Umgegend von Grünberg bei Seeläsgen (einem im Kreise Schwiebus des Frankfurter Regierungs-Bezirkes gelegenen Dorfe) eine fast zwei Centner schwere Eisenmasse angetroffen, deren äussere Aehnlichkeit mit dem Braunauer Meteoreisen, welches ihm aus den in der schlesischen Gesellschaft darüber gehaltenen Vorträgen bekannt war, aufgefallen sei und ihn veranlasst habe, einige Bruchstückchen mitzunehmen, um sie hier einer näheren chemischen Prüfung unterwerfen zu lassen. Durch Herrn Ilgmann wurden mir diese Bruchstückchen eingehändigt, und die Prüfung ergab alsbald, dass Herr Hartig sich nicht getäuscht. Auf die von mir an den zeitigen Präses der schlesischen Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Göppert gemachte Mittheilung dieser Angelegenheit beeilte sich Derselbe, Ersteren zu bitten, die fragliche Eisenmasse Behufs näherer Anschauung und genauerer Untersuchung kommen zu lassen. Herr Hartig entsprach alsbald dieser Aufforderung und die genannte, hier eben vorliegende Masse gelangte am vergangenen Sonntag nach Breslau. Es wurde mir nun sogleich eine zur quantitativen Untersuchung hinreichende Menge von derselben übergeben. Die näheren Resultate der Analyse werde ich später der Section mitzutheilen nicht unterlassen und begnüge mich gegenwärtig nur mit der Bemerkung, *dass, wie das Aeussere, so auch der wesentliche innere Gehalt, nämlich Eisen, Phosphoreisen, Nickel, Kobalt u. s. w., die vollkommenste Aehnlichkeit mit den Braunauer Massen zeigen, so dass jetzt schon der meteorische Ursprung des Seeläsgen'schen Eisens wohl unzweifelhaft feststehen dürfte.*

LVIII.
Ueber molybdänsaures Bleioxyd.

Von

John Brown.

(Philosoph. Magaz. Oct. 1847, *p.* 253.*)*

(Im Auszuge mitgetheilt.)

Klaproth war der Erste, welcher das molybdänsaure Bleioxyd analysirte; er behandelte das fein gepulverte Mineral mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und bestimmte das Bleioxyd als Chlorblei. Die vom Blei befreite Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure behandelt, wobei sie sich schön blau färbte, und darauf zur Trockne verdampft. Es blieb Molybdänsäure als citronengelbes Pulver zurück. Klaproth fand nach dieser Methode das molybdänsaure Bleioxyd in 100 Theilen bestehend aus:

Bleioxyd	59,59
Molybdänsäure	34,25.

Da Klaproth die wahre Zusammensetzung des Chlorbleies aber nicht kannte, so ist die Menge des Bleioxydes nicht die richtige.

Eine Prüfung dieses Minerals nahm ferner Charles Hatchett vor, der das so viel als möglich von Unreinigkeiten befreite Mineral einige Zeit mit Schwefelsäure unter Erhitzen digerirte, nach dem Erkalten die helle, überstehende Flüssigkeit vom schwefelsauren Bleioxyd abgoss und dasselbe Verfahren einige Male wiederholte. Die sauren, filtrirten Lösungen sättigte er mit Ammoniak und zersetzte das molybdänsaure und schwefelsaure Ammoniak durch Glühen. Er fand in hundert Theilen des Minerals:

Bleioxyd	58,00
Molydänsäure	38,00
Eisenoxyd	2,08
Kieselerde	0,28.

Göbel, der im Allgemeinen dieselbe Methode wie Klaproth befolgte, fand:

58,0	Bleioxyd,
40,5	Molybdänsäure
98,5.	

William Parry in Glasgow untersuchte im vorigen Jahre dasselbe Mineral. Er erhitzte das fein gepulverte Mineral längere

Zeit hindurch mit Salpetersäure und filtrirte die Flüssigkeit; unzersetztes Mineral, mit einer gewissen Menge von Molybdänsäure gemengt, blieb auf dem Filter zurück. Das letztere wurde mit Ammoniak ausgewaschen, um die Molybdänsäure zu entfernen, und das Filtrat zur Trockne verdampft. Das erstere Filtrat von der Molybdänsäure und der unlöslichen Substanz wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium im Ueberschusse versetzt. Auf diese Weise wurde das Blei als Schwefelblei gefällt, während das Molybdän als Persulfuret in der Flüssigkeit mit dunkelrother Farbe aufgelöst blieb. Das abfiltrirte Schwefelblei wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, als oxalsaures Bleioxyd gefällt, geglüht und als Bleioxyd bestimmt. Die Auflösung des Schwefelmolybdäns wurde mit Salpetersäure schwach angesäuert und aus dem gefällten Schwefelmolybdän die entsprechende Menge Molybdänsäure berechnet und zu der schon oben gefundenen addirt. Er fand das Mineral zusammengesetzt aus:

Molybdänsäure	39,30
Bleioxyd	60,35
	99,65.

Im Laufe der vorigen Untersuchung hatte man beobachtet, dass das Ammoniumsulfhydrat sich vorzugsweise zum Auflösungsmittel dieses Minerals eigne. Ich wählte daher folgende Methode zur Analyse des molybdänsauren Bleioxydes.

23,0 Grm. wurden fein pulverisirt und in der Wärme mit Ammoniumsulfhydrat digerirt. Die Auflösung nahm sogleich eine dunkelrothe Farbe, in Folge des aufgelösten Molybdänpersulfuretes, an, während das Blei als Schwefelblei in Form eines schwarzen Pulvers niedergefallen war. Die klare, überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und zu dem Rückstande eine frische Portion Ammoniumsulfhydrat gesetzt. Nach längerem Stehen wurde letzterer auf einem Filter gesammelt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen. Das Schwefelmolybdän läuft hindurch, während das Schwefelblei auf dem Filter zurückbleibt. Letzteres wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, welche das Schwefelblei zersetzte, das Blei aufnahm und die unzersetzte Substanz mit Schwefel gemengt zurückliess. Durch Glühen wurde der Schwefel vertrieben; die zurückbleibende unlösliche Substanz betrug 0,24 Grm. Das concentrirte Waschwasser wurde mit oxalsaurem Ammoniak unter Zusatz von Ammo-

niak gefällt, das oxalsaure Bleioxyd auf einem Filter gesammelt und gewogen. Die Menge des Bleioxydes entsprach 13,71 Grm. oder 60,35 p. C.

Die Lösung des Molybdänpersulfuretes in Ammoniumsulfhydrat wurde mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und der entstandene braune Niederschlag von Persulfuret getrocknet, geglüht und gewogen. Seine Menge betrug 9,91 Grm., entsprechend 39,13 p. C. Molybdänsäure. Dieser Analyse zufolge sind also die Bestandtheile des molybdänsauren Bleioxydes:

Molybdänsäure	39,19
Bleioxyd	60,23
	99,42.

Phosphorsaures und arsensaures Bleioxyd werden auf dieselbe Weise zersetzt, und es ist einleuchtend, dass dieser Process auch auf die antimonsauren, vanadinsauren und selensauren Verbindungen angewendet werden kann.

Note von Dr. Thomson.

Reagens auf arseniksaure Verbindungen u. s. w. Ich mache auf eine einfache und schnelle Methode zur Prüfung von Mineralien aufmerksam, welche Arsenik in verschiedener Gestalt, phosphorsaure, molybdänsaure, vanadinsaure u. a. Verbindungen enthalten. Zu diesem Behufe werden einige Grane des zu untersuchenden Minerals in einem Achatmörser fein gepulvert, in ein Probirglas gebracht und mit Ammoniumsulfhydrat einige Minuten lang gekocht. Das Miperal wird zum Theil zersetzt, das Schwefelblei gefällt, während das Schwefelarsenik u. s. w. in dem Ueberschusse des Reagens aufgelöst bleibt. Das Glas wird dann hingestellt, um absetzen zu lassen, und die überstehende Flüssigkeit abgegossen und filtrirt. Das überschüssige Ammoniumsulfhydrat wird durch Abdampfen entfernt, wobei das gelbe Schwefelarsenik niederfällt. Eine molybdänsaure Verbindung lässt sich leicht durch die schöne orangegelbe Farbe entdecken, welche das erwähnte Reagens annimmt, wenn dasselbe mit dem Mineral erwärmt wird.

Vanadinsaure Verbindungen geben eine dunkle Farbe, welche aber nicht den rothen Schein hat, als die durch eine molybdänsaure erzeugte. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Vanadin mit grüner Farbe gelöst, welche durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure blau wird. Das in Ammoniumsulfhy-

drat aufgelöste Arsenik ändert die Farbe dieses Reagens nicht, während die Flüssigkeit beim Abdampfen einen Niederschlag von Operment giebt. Molybdän und Vanadin andererseits färben das Ammoniumsulfhydrat röthlich und geben beim Abdampfen braune Niederschläge. Die vom Schwefelmolybdän abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, oder vielmehr von der Farbe des Reagens, während die vom Vanadinniederschlage herrührende Flüssigkeit grün ist.

Ich habe dieses Verfahren zum Zersetzen einer grossen Anzahl von Mineralien, Behufs der quantitativen Analyse, angewendet; es ist nur nöthig, dass die Mineralien sorgfältig gepulvert und geschlemmt seien. Besonders ist dieser Process bei der Analyse des molybdänsauren Bleioxydes von grossem Vortheile, da die Anwendung der Salpetersäure zum Auflösen dieses Minerales wegen ihrer Neigung, molybdänsaures Molybdänoxyd zu bilden, verwerflich ist, und die der Chlorwasserstoffsäure, um Chlorblei zu erzeugen, eine sehr grosse Wassermenge erfordert. Ich fand ferner diesen Process sehr praktisch, wenn es galt, kleine Mengen von Krystallen zu untersuchen, wobei Schnelligkeit ein in Betracht zu ziehender Gegenstand ist, wenn grosse Mineraliensammlungen auf diese Weise untersucht werden sollen. Ich empfehle also diese Methode allen Denjenigen, in deren Besitz sich derartige Mineralien befinden, die sie untersuchen möchten; sie kann dazu dienen, die Löthrohrversuche zu unterstützen.

Das Ammoniumsulfhydrat giebt auch ein einfaches Unterscheidungsmittel zwischen metallischem Arsenik und Antimon ab, welche durch das Marsh'sche Verfahren auf Porcellan abgesetzt wurden. Arsenik löst sich in diesem Reagens und lässt beim Abdampfen einen gelben Fleck, Antimon löst sich und lässt hingegen einen orangegelben. Zu diesem Versuche eignet sich vorzüglich die innere Seite eines Porcellantiegeldeckels.

LIX.

Ueber die Mitwirkung des Kali's und Natrons bei der Bildung des hydraulischen Kalkes, des Cementes und im Allgemeinen der auf nassem Wege entstandenen Mineralarten.

Von

Fr. Kuhlmann.

(Ann. de Chim. et de Phys. XXI, 364.)

Als Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Salpeterbildung veröffentlichte ich in einer neuern Abhandlung die bei Untersuchung der Auswitterungen an Mauern, der Ursache derselben und der Bedingungen, unter welchen dieselben stattfinden, erhaltenen Resultate.

Ich fand Kali und Natron in den meisten Kalksteinen von verschiedenen geologischen Epochen und wies auf diese Weise die Quelle der Alkalien in Vegetabilien nach, die auf kalkhaltigem Boden gewachsen waren. Ich zeigte ferner, wie man sich das Auswittern des kohlensauren und schwefelsauren Natrons, des kohlensauren Kali's und des Chlorkaliums und Chlornatriums, das sich oft so deutlich an der Oberfläche frisch aufgeführter Mauern zeigt, zu erklären habe.

Ein Umstand, der vorzüglich meine Aufmerksamkeit fesselte, war, dass die Salze der Alkalien gewöhnlich in grösserer Menge durch Auslaugen des hydraulischen Kalkes als der fetten Kalkarten erhalten werden und dass die hydraulischen Cemente im Allgemeinen sehr viel davon enthalten.

Ich stellte Versuche an mit dem Cement von Pouilly, von Vassy-les-Avellon, von Boulogne und mit dem Cement, welches aus Kalksilicaten, die sich an den Ufern der Themse finden, dargestellt wird, und fand in allen beträchtliche Mengen von Kali.

Diese Beobachtungen veranlassten mich, zu untersuchen, ob die Kali- und Natronsalze von Einfluss auf die Eigenschaften des Kalkes sind und ob ihre Gegenwart in den Kalksteinen vielleicht einiges Licht auf die Formation der Kalksilicate werfen könne.

Ich gebe in Folgendem die Resultate meiner deshalb angestellten Untersuchungen.

Wenn sich der Kalk direct mit der Kieselerde verbinden kann, durch Glühen und sobald sich letztere im Hydratzustande befindet, so scheint es mir durchaus nicht zweifelhaft, dass die Gegenwart einer geringen Menge von Kali oder Natron, die durch das Calciniren in kieselsaure Salze verwandelt werden, wesentlich dazu beiträgt, dem hydraulischen Kalk seine Eigenthümlichkeit zu ertheilen. Um eine grosse Quantität Kalk in Silicat zu verwandeln, scheint die Gegenwart einer bedeutenden Menge von Kali in dem Kalksilicat nicht nothwendig zu sein; die Rolle des Kali's beschränkt sich allem Anschein nach nur darauf, die allmählige Einwirkung der Kieselerde auf den Kalk zu befördern. Die Bedingung jedoch einer vorherigen Verbindung des Kali's oder des Natrons scheint nicht indifferent zu sein, da durch directen Zusatz dieser Alkalien zu dem Kalksteine die Resultate ganz andere sind, als wenn sich die Alkalien schon in der natürlichen Verbindung befinden.

Ich bewies die Möglichkeit, künstlich hydraulischen Kalk oder Cement auf nassem Wege durch Vermittelung von in Wasser gelöster Kiesel- oder Thonerde mittelst Kali oder Natron darzustellen. Auf diese Weise bildete ich mit zerfallenem Kalk Silicate oder Aluminate, die in Wasser nicht erweichen und die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des natürlichen hydraulischen Kalkes zeigen. In diesem Falle tritt die eben angegebene Art der fortgesetzten Umwandlung nicht vermittelnd auf; es wird auch eine grössere Menge Alkali erfordert und der Mörtel kann nach Belieben hydraulisch gemacht werden. Der Grad der Hydraulität kann den Umständen angemessen gemacht werden und der Mörtel lässt sich in hydraulischen verwandeln, welches auch die Natur des Kalkes und seiner anderen Bestandtheile sein möge. Der Mörtel lässt sich ferner auch nur in den äusseren Partien hydraulisch machen, und es geschieht diess, indem die Maurerarbeiten mit fettem Kalke ausgeführt und die äusseren Theile mit einer Auflösung von kieselsaurem Alkali angefeuchtet werden; auf diese Weise bildet sich eine Hülle, die das Wasser nur wenig durchlässt und den mittleren Theilen mit der Zeit Consistenz giebt.

Die Anwendung des auf nassem Wege hydraulisch gemach-

ten Mörtels kann vorzüglich in Ländern stattfinden, in welchen das Kali nicht zu hoch im Preise steht.

Ich stelle eben so gut auf trocknem wie auf nassem Wege hydraulische Mörtel dar, indem ich zu Kalk oder zu Kreide schwefelsaure Thonerde oder Alaun setze, und diese sind weit wohlfeiler als die auf nassem Wege dargestellten. Bei dieser Reaction bildet sich ein thonsaurer Kalk, dessen Eigenschaften die Wirksamkeit eines in England angewendeten Verfahrens, Gips zu härten, vollständig erklären, welches in Glühen des Gipses mit Alaun zu bestehen scheint.

Durch Glühen des Kalkes oder der Kreide mit 8 bis 10 p. C. schwefelsaurem Eisenoxydul oder schwefelsaurem Manganoxydul erhält man ebenfalls einen Kalk mit den Eigenschaften des hydraulischen, aber die mit diesen Producten dargestellten Mörtel behalten ihre Consistenz nur in der Nässe.

Das Kali ist dem Natron bei der Fabrication des löslichen Silicates vorzuziehen, weil das kohlensaure Kali nicht wie das Natronsalz an den der Luft ausgesetzten Theilen der Mauern krystallinisch efflorescirt; für die im Wasser stehenden Theile gilt dieser Vorzug nicht; hier ist das Natron, abgesehen von seinem niedrigern Preise, wegen seiner grössern Sättigungscapacität und seiner Fähigkeit, mehr Kieselerde aufzulösen, vortheilhafter.

Ohne in zu grosse Einzelheiten in Betreff zahlreicher Versuche, die meine Ansicht über die Formation des hydraulischen Kalkes bestätigen würden, einzugehen, begnüge ich mich, den unbestreitbaren Einfluss der Alkalien bei der Erzeugung dieses Kalkes anzugeben, dass man nämlich durch Zusatz von Kali oder Natron zum hydraulischen Kalk oder den natürlich vorkommenden Cementen die Eigenschaften derselben erhöhen kann. So erhält man mit dem Kalk von Tournai, der nur wenig hydraulisch ist, einen Kalk, der in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, unter Wasser zu erhärten, wenn man ihn mit 5 bis 8 p. C. käuflicher Pottasche zusammen glüht. Dieselbe Wirksamkeit des Kali's bestätigte ich bei dem Cement von London, von Vassy-les-Avellon, von Pouilly und von Boulogne.

Ich will nur in der Kürze anführen, dass der Versuch allein hinsichtlich des Werthes und des Nutzens dieser Anwendung vom *Standpuncte* der Wohlfeilheit entscheidet, dass aber zur Schätzung

der Qualität des Mörtels die Erfahrung und zwar die Erfahrung von Jahren unerlässlich ist.

Man muss die Wirkung des Frostes, des Auswitterns, der Salpeterbildung untersuchen, welche alle mehr oder weniger zerstörende Einflüsse sind.

Obgleich ich ein neues Agens in der Theorie der Formation des hydraulischen Kalkes annehme, betrachte ich doch das Princip der interessanten Arbeiten des Ingenieurs Vicat als Grundlage meiner Versuche.

Die Chemiker können das Vorhandensein des Kali's oder des Natrons in allen Kalksteinen zu hydraulischem Kalke nicht als zufällig und als ohne Einfluss auf die Eigenschaften des Kalkes betrachten. Ich glaube, dass die Mitwirkung der Alkalien dergestalt stattfindet, dass die kieselhaltigen Kalksteine oder fetter, mit Thon gemengter Kalk durch die Einwirkung des Kali's oder des Natrons bei dem Glühen Doppelverbindungen von Kalk, Kieselerde oder Thonerde mit einem Alkali, entweder mit Kali oder Natron, bilden; diese künstlichen Verbindungen sind den natürlichen Verbindungen, dem *Mesotyp, Apophyllit* und *Stilbit* analog; es lässt sich selbst künstlich eine Verbindung von Kieselerde, Thonerde und Natron darstellen, die dem *Analcim* analog ist. Bemerkenswerth ist es, dass diese verschiedenen Verbindungen Hydrate bilden. Wenn sie Bestandtheile des natürlichen hydraulischen Kalkes ausmachen, müssen sie beim Glühen dieses Wasser verlieren, es beim Befeuchten wieder aufnehmen und auf diese Weise ein schnelles Festwerden des Mörtels herbeiführen. Wenn sich diese Doppelsalze oder analoge Verbindungen während des Glühens künstlicher Gemenge mit oder ohne Zusatz von Alkali bilden, so sind die entstandenen wasserfreien Silicate in Berührung mit Wasser in denselben Umständen als die natürlichen Producte nach dem Glühen. Bei der Festwerdung der hydraulischen Mörtel fände demnach eine ähnliche Einwirkung statt wie bei der Festwerdung des Gipses — eine wirkliche Hydratation.

Wenn ich diese Betrachtungen dem Urtheil der Chemiker vorlege, so geschieht es mit der Vorsicht, welche die Ankündigung einer neuen Theorie erfordert. Andererseits will ich aus meinen Betrachtungen nicht den absoluten Schluss ziehen, als ob der hydraulische Kalk nicht ohne die Gegenwart von Kali oder Natron *bestehen oder sich* bilden könne; möglich ist es, dass die

Verbindung der Kieselerde oder der Thonerde mit Kalk ebenfalls die Eigenschaft besitzt, Wasser zu absorbiren und in den Hydratzustand überzugehen.

Cement, auf nassem Wege dargestellt.

Die kieselsauren Alkalien scheinen bestimmt, eine ausgedehnte und nicht minder wichtige Anwendung zu erlangen. Ich fand, dass, wenn man selbst in der Kälte Kreide mit einer Auflösung von kieselsaurem Alkali zusammenbringt, ein gewisser Austausch der Säuren beider Salze stattfindet; ein Theil der Kreide wurde in kieselsauren Kalk und eine entsprechende Menge von Kali in kohlensaures Kali verwandelt.

Wenn gepulverte Kreide auf diese Weise zum Theil in kieselsauren Kalk umgewandelt worden ist, so bildet sich ein Teig, der allmählig an der Luft erhärtet und eben so hart, ja selbst noch härter wird als das beste hydraulische Cement. Er stellt dann einen künstlichen Stein dar, der, wenn der Teig hinlänglich flüssig und mit einer hinreichenden Menge kieselsauren Alkali's bereitet worden war, die Eigenschaft hat, stark an den Körpern zu haften, deren Oberfläche damit bekleidet wurde. Mit kieselsaurem Kali und Natron kann man also den Cementen analoge Substanzen darstellen, ohne die Kalksteine dem Calciniren auszusetzen. Diese Kitte können unter gewissen Verhältnissen zur Ausbesserung öffentlicher Monumente und zur Fabrication von Abgüssen angewendet werden, wenn der Verbrauch des kieselsauren Alkali's im Grossen dieses Product billig darzustellen erlaubt.

Künstliche harte Steine, mit weichen und porösen Kalksteinen dargestellt.

Wenn man die Auflösung des kieselsauren Alkali's anstatt mit gepulverter, mit natürlicher oder künstlicher Kreide in Stücken zusammenbringt, so findet gleichfalls Aufnahme von Kieselsäure statt, deren Menge man nach Belieben bestimmen kann; die Kreide nimmt an Gewicht zu, nimmt ein glänzendes Aussehen, dichteres Korn und eine mehr oder minder gelbliche Farbe, je nach ihrem Eisengehalte, an.

Das Eintauchen kann warm oder kalt vorgenommen werden; es ist hinreichend, die Kreide oder jeden andern porösen Kalkstein einige Tage lang der Luft auszusetzen, um dieselben in

ein Kalksilicat von so grosser Härte zu verwandeln, um den Marmor zu ritzen; die Härte nimmt allmählig durch das Aussetzen an die Luft zu; 3—4 p. C. aufgenommener Kieselsäure genügen, um der Kreide eine ziemliche Härte zu ertheilen.

Die auf diese Art präparirten Steine nehmen eine schöne Politur an; das anfangs oberflächliche Erhärten aber dringt nur dann bis in das Innere, wenn der Stein hinlänglich porös war. Die Kreidearten mit dichtem Korn erhärten nur auf der Oberfläche, weil die Luft nicht bis in das Innere eindringen kann; wird jedoch bei diesen Steinen die erhärtete Oberfläche durch Reiben weggenommen, so bildet sich eine zweite Schicht von hartem, kieselhaltigem Steine. Für dieses allmählige Erhärten erhält man bessere Resultate, wenn man die Steine ein wenig feuchter Luft als trockner aussetzt.

Die so zubereiteten Kreidearten schienen mir wegen ihrer Härte, ihres feinen und gleichförmigen Kornes von grossem Nutzen für Sculpturarbeiten und selbst für feine Verzierungen zu sein, denn wenn diese Kreidearten der Verkieselung in gehörig trocknem Zustande ausgesetzt werden, was zu guten Resultaten wesentlich nothwendig ist, so verändern sich die Oberflächen durchaus nicht.

Ich machte ferner Versuche, diese Steine zum lithographischen Drucke anzuwenden, und die erhaltenen Resultate versprachen mir einen vollständigen Erfolg. Es ist gut, die Flächen nach dem Abziehen hinlänglich an der Luft erhärten zu lassen, bevor man die Zeichnung aufträgt.

Zum letzteren Gebrauche ist es nothwendig, Kreide von dichtem und gleichmässigem Korne zu wählen, denn die natürliche Kreide ist immer nach allen Richtungen mit Adern von kieselsaurem Kalk oder krystallisirtem kohlensaurem Kalk durchzogen; diese Adern treten durch die Verkieselung so hervor, dass man auf diese Weise die Kreide gewissermaassen anatomisch studiren kann, was nicht ohne wissenschaftliches Interesse ist.

Mein Verfahren, weiche Kalksteine in Kalksilicate zu verwandeln, ist meiner Ansicht nach äusserst wichtig für die Baukunst. Durch Feuchtigkeit unveränderliche Verzierungen von grosser Härte, mindestens auf ihrer Oberfläche, können dadurch zu mässigem Preise dargestellt werden, und in vielen Fällen kann schon ein Ueberstreichen mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali alte *Monumente* von Stuck und weichem Kalkstein vor

dem Zerstören schützen; dieselbe Uebertünchung kann in Ländern eine allgemeine Anwendung finden, in welchen, wie in der Champagne, Kreide das einzige Baumaterial ausmacht.

Es entsteht natürlich nun die Frage, was aus dem Kali oder dem kohlensauren Kali wird, und ob diese gekieselten Steine nicht eine Veränderung durch Salpeterbildung erleiden; die Erfahrung nur kann hierüber entscheiden. Ich habe jedoch anzuführen, dass, nachdem ich Kreide mit kieselsaurem Natron behandelt hatte, sich an der Oberfläche dieses Steines reichliches Effloresciren von kohlensaurem Natron zeigte, und dass der Stein dadurch keineswegs verändert wurde. Ich dehnte mein Verfahren der Verkieselung (*silicatisation*) auch auf kohlensauren Baryt, Strontian, Talkerde, Bleioxyd u. s. w. aus. Es finden gleiche Reactionen statt und man erhält analoge Resultate.

Bleiweiss gab mir sehr harte, der Politur fähige Körper, indem ich entweder feste Bleiweisstäfelchen verwendete, oder Bleiweiss mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali anrührte. Nach letzterem Verfahren kann man geformte Gegenstände von grosser Schönheit darstellen.

Verkieselung des Gipses.

Ich untersuchte ferner den Gips; die Zersetzung des Gipses durch die kieselsauren Alkalien geht schneller noch und vollständiger vor sich als die der Kreide. Krystallisirter schwefelsaurer Kalk wird nur an der Oberfläche angegriffen; wenn aber die Krystalle gröblich gepulvert sind, so findet ihre Umwandlung in eine weisse, halb durchsichtige Gallerte selbst in der Kälte statt. Gegossener Gips mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali zusammengebracht, wird auf seiner Oberfläche sehr hart und nimmt ein glänzendes Aussehen an. Ging aber die Umwandlung zu schnell vor sich, so ist sie nur oberflächlich, und einige Tage der Luft ausgesetzt, erhält die kieselhaltige Schicht Sprünge und löst sich sehr leicht ab.

Um Gips zu verkieseln, ist es daher nothwendig, mit schwachen Lösungen zu operiren und den Gips durch dazwischengebrachte Körper, wie Kreide, Talkerde, feinen Sand, porôser zu machen, oder selbst den Gips mit dem flüssigen Silicat anzurühren und dann die Verkieselung durch Eintauchen zu vervollständigen.

Manganhaltige künstliche Steine.

Mangansaures Kali übte auf Kreide und Gips einen bemerkenswerthen Einfluss aus; nach verschiedenen Färbungen, die sich folgen und durch die Zersetzung der Mangansäure entstehen, bleibt die Kreide mit einer grossen Menge Manganoxyd getränkt und wird an der Luft ausserordentlich hart. Ein Theil des Manganoxydes bildet auf der Oberfläche dieser Steine Dendriten, die denen der natürlichen Steine vollkommen ähnlich sind. Dasselbe findet bei dem gegossenen Gipse statt; da aber das Erhärten nur oberflächlich ist, so muss man, um ein gleichförmiges Product zu erhalten, den Gips mit dem mangansauren Kali anrühren.

Verbindung des Kalkes mit verschiedenen Oxyden.

Bei Betrachtung der verschiedenen, durch letztere Versuche angeregten Fragen vom theoretischen Standpuncte aus wurde ich veranlasst, die Verwandtschaft des Kalkes zu Säuren mit wenig entschiedener Reaction, wie der Kieselsäure, und zu den Oxyden, die die Stelle einer Säure vertreten können, zu untersuchen; ich fand, dass diese Verwandtschaft stark genug ist, um durch Kalk die löslichen, alkalischen Verbindungen dieser Oxyde und Säuren zu zersetzen. So fand ich, dass zerfallener Kalk einer Auflösung des Kupferoxydes in Ammoniak das Kupferoxyd entzieht, und in dieser Reaction, wobei sich kupfersaurer Kalk bildet, sehe ich den Schlüssel zu der bis jetzt so dunklen Theorie über die Bildung des Kupferblaues (*cendres bleues*). Kalk entzieht einer Auflösung von thonsaurem Kali nur unvollständig die Thonerde; ich stellte mit gelöschtem Kalk und schwefelsaurer Thonerde oder andern schwefelsauren Metalloxyden in Lösung Pasten dar, von denen einige eine grosse Härte erlangten, und die, ihrer verschiedenen Farben wegen, bei der Fabrication von Stuck und Abgüssen angewendet werden können.

Einwirkung löslicher Salze auf die unlöslichen.

Ich fand, dass die Reaction des kieselsauren Alkali's auf Kreide oder Gips, wobei theilweise Zersetzung stattfindet, nicht alleinstehende Thatsachen sind und dass sie von einem allgemeinen Gesetz abgeleitet werden kann, welches nur eine Erweiterung des *Berthollet*'schen ist, wonach bei der Einwirkung

der Salze auf einander die verschiedenen Grade von Unlöslichkeit der sogenannten unlöslichen Salze in Wasser oder den reagirenden Flüssigkeiten berücksichtigt werden müssen. Ich habe auf diese Weise dargethan, dass, *wenn man ein unlösliches Salz mit der Auflösung eines Salzes zusammenbringt, dessen Säure mit der Base des unlöslichen Salzes ein noch unlöslicheres Salz hervorbringen kann, ein Austausch, aber meistentheils nur ein theilweiser, stattfindet.* Durch Anwendung dieses Gesetzes habe ich nicht nur die Kreide, den Gips, den kohlensauren Baryt, Strontian und Talkerde, sondern auch den phosphorsauren Kalk, kohlensaures und chromsaures Bleioxyd verkieselt.

Kohlensaures Bleioxyd, nach dem holländischen Verfahren oder durch Zersetzung eines basischen Bleisalzes durch einen Kohlensäurestrom dargestellt, veranlasst, selbst wenn es in der Kälte mit einer Auflösung von chromsaurem Kali zusammengebracht wird, reichliche Bildung von chromsaurem Bleioxyd. Gut ausgewaschenes kohlensaures Bleioxyd und doppelt-chromsaures Kali geben beim Zusammenbringen zweifach-kohlensaures Kali, aus welchem beim Erwärmen Kohlensäure entweicht, und chromsaures Bleioxyd. Sobald man sie zusammenbringt, reagirt die Flüssigkeit alkalisch. Nach diesem Verfahren erhält man ein chromsaures Bleioxyd von ausgezeichnet schöner Farbe, nur muss man die Einwirkung unterbrechen, bevor die Flüssigkeit zu sehr alkalisch geworden ist, denn im letzteren Falle würde das Kali nur schwierig die Chromsäure an das Bleioxyd abgeben.

Um ein Beispiel einer vollständigen Anwendung des oben erwähnten Gesetzes zu geben, genügt es, die Umwandlung des Gipses durch kohlensaures Kali in kohlensauren Kalk, die theilweise Umwandlung des kohlensauren Kalkes durch chromsaures Kali in chromsauren Kalk und die des chromsauren Kalkes mit kieselsaurem Kali in eine gewisse Menge kieselsauren Kalk zu sehen. Alle diese Reactionen sind aber keineswegs vollständig, und es bilden sich vielleicht unter vielen Umständen Doppelsalze.

Bildung der natürlichen Kalksilicate.

Die Natur scheint sich oft ähnlicher Umwandlungen bedient zu haben, wie die sind, welche ich zur Fabrication künstlicher Steine anwende. Meine Versuche machen wahrscheinlich, *dass der* kieselsaure Kalk, welcher stets die Kreidearten be-

gleitet, seinen Ursprung dem Einsickern von Kali oder Natron in wässerigen Lösungen verdankt. Die Gegenwart einer geringen Menge von Kali, die ich in der Kreide fand, und das gleichseitige Vorhandensein von kieselsauren Kalkadern, welche oft die Kreide in allen Richtungen durchkreuzen, bestätigen diese Ansicht.

Die mit Manganoxyd getränkten Kalksteine, welche dendritische Zeichnungen enthalten, ähnlich den Kreidearten, die in eine Auflösung von mangansaurem Kali getaucht wurden, sind nicht so selten, und die Aehnlichkeit beider ist erstaunlich. In der Umgegend von Nontron, Confalens und Périgueux findet sich Thonmergel, welcher, wenn er aus dem Bruche kommt, weich ist und mit dem Nagel geritzt werden kann, an der Luft aber eine solche Härte erlangt, dass er Politur annimmt. Ich fand in diesen Steinen Kali.

Ursachen des Erhärtens der künstlichen Steine.

Es bleibt nur noch der wichtige Umstand zu erklären, auf welche Weise das Erhärten der künstlichen Steine an der Luft vor sich geht. Durch den Austausch der Säuren erzeugter kieselsaurer Kalk ist im Augenblicke seines Entstehens in gallertartigem Zustande; die mit diesem Silicat getränkte Kreide muss deshalb an Härte in dem Verhältnisse zunehmen, als das Silicat trocknet oder sich inniger verbindet. Diese Ursache aber, die so ziemlich die Eigenschaft der Kreidearten erklärt, durch langes Aussetzen an die Luft zu erhärten, scheint nicht die alleinige des Erhärtens verkieselter Kreide zu sein. Kreidekugeln von gleichem Durchmesser und gleichem Ursprunge, unter denselben Bedingungen mit kieselsaurer Alkalilösung getränkt, wurden die eine der freien Luft ausgesetzt, die andere unter eine Glocke mit einigen Stücken ungelöschtem Kalk gebracht und jede Communication mit der äussern Luft abgeschlossen; nach Verlauf von vier Tagen hatte die der freien Luft ausgesetzte Kugel eine merklich grössere Härte angenommen als die unter der Glocke aufbewahrte.

Aus diesem Versuche schloss ich, dass die Kohlensäure der Luft bei dem Erhärten künstlicher Silicate vermittelnd auftritt, wenn dieselben noch kieselsaure Alkalilösung enthalten. Ich überzeugte mich leicht davon, als ich frisch mit Silicat getränkte

Kreide mit Kohlensäure zusammenbrachte, welche in grosser Menge absorbirt wurde; ich fand die Ursache der Kohlensäureabsorption darin, dass die Kreide, vermöge ihrer Porosität, kieselsaures Kali zurückbehält; da nun letzteres durch die Absorption in kohlensaures umgewandelt wird, so bildet sich in der Kalkmasse ein Absatz von Kieselerde, der kräftig zur Härtung der Masse beiträgt.

Wenn man eine Auflösung von kieselsaurem Kali der Luft aussetzt, so gerinnt sie allmählig und stellt nach ungefähr 14 Tagen eine vollkommen durchsichtige Gallerte dar, die nach und nach schwindet und sehr hart wird, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Das Kali geht in kohlensaures über und die Kieselerde ist nach mehreren Monaten so hart, dass sie Glas ritzt.

Die Resultate dieser Versuche sind hinreichend, um zu zeigen, dass in dem angeführten Verfahren der Darstellung künstlicher Steine durch den Contact des kieselsauren Kali's mit kohlensaurem Kalk ein Austausch der Säuren und eine allmählige Zersetzung des kieselsauren Alkali's durch die Kohlensäure der Luft stattfindet. Wendet man thonsaures Kali zur Darstellung künstlicher Steine an, so bewirkt der Zutritt der Luft analoge Resultate. Die durch Kohlensäure aus dem thonsauren Kali gefällte Thonerde nimmt gleichfalls durch Zusammenziehung eine sehr grosse Härte an.

Bildung kieselerdehaltiger und thonerdehaltiger Steine.

Durch Betrachtung dieser ausserordentlichen Reaction wird man natürlicherweise darauf hingeführt, alle Einsickerungen und Krystallisationen von Kieselsäure in den Kalksteinen, wie die Formation einer grossen Menge von natürlichen kiesel- und thonerdehaltigen Gesteinen, einer ähnlichen Reaction zuzuschreiben. Es lässt sich deshalb annehmen, dass der Feuerstein, die Achate, das versteinerte Holz und andere kieselhaltige Massen ihren Ursprung der allmähligen Zersetzung des flüssigen kieselsauren Alkali's durch die Kohlensäure verdanken.

Diese Frage ist von hohem wissenschaftlichen Interesse, da sie vorzugsweise geeignet ist, einiges Licht auf die Naturgeschichte unseres Erdkörpers zu werfen, und verdient deshalb die sorgfältigste Prüfung.

Mit Hülfe meiner Ansicht kann ich, wenn auch nicht ge-

nügende und zahlreiche Beweise, doch mindestens solche Andeutungen geben, dass die angeregte Frage nothwendigerweise der Gegenstand weiterer Untersuchung von Seiten der Geologen werden wird. Einer der wichtigsten Puncte schien mir, das Vorhandensein von einem Ueberbleibsel des Kali's oder Natrons in den natürlichen kieselerdehaltigen Gesteinen nachzuweisen; es geschah mit einem Feuersteine, der aus der Kreide herrührte. Nach dem Glühen, Pulvern und Behandeln mit destillirtem Wasser ertheilte er dem letztern eine deutliche alkalische Reaction; für mich lag schon eine Voraussetzung darin, dass der kieselsaure Kalk und die Kreide, welche oft Kieselsteine enthalten, selbst etwas alkalisch sind.

Ich zeigte ferner die Gegenwart kleiner Mengen von freiem oder kohlensaurem Alkali in dem Kieselerdehydrat oder dem Opal von Cassella-Monte, in einer Masse aus thonhaltiger Kieselerde von weisser Farbe, welche das Wasser nicht durchlässt und eine Art von Gang bildet, in welchem der Feuerstein vorkommt, und die in der Kreide an den Ufern des Canales von Briare bei Montargis gefunden wurde. Dieselben alkalischen Eigenschaften fand ich in der rosenrothen, fettigen Substanz von Confalens, die dem Quinzyte ähnlich ist, und ferner in der dabei vorkommenden weissen, leichten Substanz, die von derselben Natur zu sein scheint.

Das Kali und das Natron sind also keineswegs der Formation der meisten kiesel- und thonerdehaltigen Gesteine fremd.

Meine Untersuchungen entfernen alle Ungewissheiten hinsichtlich dieses Punctes, und bald wird eine bestimmte Theorie über die Formation dieser Gesteine auf nassem Wege alle bis jetzt geltenden, gewagten Theorien und Ideen ersetzen. So hätte schon längst der kieselerdehaltige Absatz einiger Mineralwässer, z. B. vom Mont d'Or, des Geysers auf Island, das Vorhandensein kleiner Mengen aufgelöster Kieselerde in derartigen Wässern, wie im Flusswasser und hauptsächlich in dem Quellwasser, eine Erklärung finden können, die auf Folgendem beruht:

1) Auf der Zersetzung kohlensaurer Erden durch kieselsaures Kali und Natron, unter Bildung kieselsaurer Erden, welche durch die allmählige Einwirkung kohlensäurehaltiger oder zweifach-kohlensaure Alkalien enthaltender Wässer unter gewissen Umständen den Kalk oder Talkerde verlieren.

2) Auf der directen Bildung kiesel- oder thonerdehaltiger Gesteine durch allmählige Zersetzung der im Wasser gelösten kieselsauren Alkalien in Berührung mit der Kohlensäure der atmosphärischen Luft.

Fernere Versuche sollen entscheiden, ob ich so glücklich war, die Geologie über einen so überaus wichtigen Punct aufzuklären.

Im Laufe meiner Untersuchungen erkannte ich, dass das mangansaure Kali sich dem kiesel- und thonsauren analog verhält; die Kohlensäure der Luft vermittelt gleichfalls die Zersetzung dieses Salzes. Dieser Analogie zufolge muss man die Formation vieler manganhaltiger Steine auf einen ähnlichen Ursprung zurückführen.

Die Analogie wurde dadurch noch auffallender, indem ich bei Versuchen mit mehreren Proben von krystallisirtem Mangansuperoxyd fand, dass dasselbe durch Waschen mit destillirtem Wasser eine kleine Menge Kali abgiebt. Wir wissen, dass es eine dem mangansauren Kali entsprechende Verbindung giebt, in welcher das Eisenoxyd die Stelle einer Säure vertritt; es wäre nun nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob die Theorie der Zersetzung des Chloreisens durch Wasser die einzige Erklärungsweise der Formation des Rotheisensteins darbiete, und ob die Bildung dieses natürlichen Oxydes nicht eine ähnliche Reaction wie die eben beschriebene sei.

Für diese Ansicht spricht der Umstand, dass ich die Gegenwart einer geringen Menge Alkali in dem Eisenglanz von der Insel Elba und andern Orten nachweisen konnte.

Kali und Natron scheinen also die meisten Formationen auf nassem Wege vermittelt zu haben; es wäre daher rathsam, in allen Mineralien und hauptsächlich in den zu den Metallen gehörenden, in welchen die Oxyde die Stelle der Säure vertreten, auf das Vorhandensein von Alkalien zu suchen. Auf diese Weise würde es nicht schwierig sein, die Bildung des Galmey's, des natürlichen krystallisirten Zinnoxydes und selbst des sibirischen Rothbleierzes zu erklären; das chromsaure Bleioxyd ist nämlich in überschüssigem chromsaurem Alkali löslich und setzt sich allmählig aus dieser Auflösung in krystallinischer Gestalt ab.

Eine weitere Bestätigung meiner Ansicht in Betreff der Vermittelung der Alkalien bei der Formation der Gebirgsarten fand

ich darin, dass nicht nur die porösen und dichten krystallisirten Kalksteine, die Dolomite und andere kieselhaltige Steine Alkali enthalten, sondern auch der Talk, der Asbest, der Smirgel, der Smaragd, das Grauspiessglanzerz und der Molybdänglanz deutlich alkalische Reaction zeigen.

Nehmen wir andererseits die Vermittelung des an Kohlensäure gebundenen Alkali's als zweifach-kohlensaures Salz oder die freie Kohlensäure als Auflösungsmittel an, so lässt sich leicht die Bildung fester Kalksteine durch Einsickern einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kalk in die Kreidearten erklären; nehmen wir endlich an, dass auch kohlensaure Talkerde auf diese Weise in die Kreide dringen könne, so gelangen wir zur Formation gewisser Arten von Dolomit.

LX.

Das Gewicht der Atmosphäre.

Die absolute Masse der Atmosphäre und ihrer Bestandtheile sind öfter schon der Berechnung unterworfen worden; so hat Poggendorff*) eine Berechnung ausgeführt, nach welcher das Volumen der trocknen Atmosphäre sich belaufen würde auf 9307500 Cubikmeilen, wenn dieselbe überall die Dichtigkeit hätte, welche sie an der Erdoberfläche unmittelbar zeigt, indem er dann die Höhe der gleichdichten Atmosphäre auf 1 Meile oder 22843 Par. Fuss setzt.

Eine Cubikmeile trockner Luft von 0° und 760 Mm. B. wiegt:

478865,912500 Kilogrm.,

jene 9307500 Cubikmeilen also

4,451000,000000,000000 Kilogrm.

Mit dieser Berechnung stimmt nicht im entferntesten eine Angabe vom Prof. E. Schmidt, welche derselbe in Schleiden's Botanik**) gemacht hat, nach welcher das absolute Gewicht sich auf

1,371977,266662,000000 Pfd.

belaufen soll.

---

*) Handwörterbuch der Chemie, von Liebig, Poggendorff u. Wöhler, Bd. I, S. 562.

**) *Zweite Ausgabe*, Th. II, S. 445, Anm.

Die Zahl ist etwa 7 Mal kleiner als die von Poggendorff angegebene.

Ich habe die Berechnung nach folgenden Grundlagen, die zum Theil von Schmidt angenommen und aufgeführt sind, unternommen.

Der mittlere Barometerstand, auf 45° Breite reducirt, kann gleich 336,973‴ Par. gesetzt werden*).

Das Jahresmittel des Dampfdrucks in Calcutta, London, Jena, Catharinenburg ist 4,353‴ Par.**). Es bleibt also

332,64‴ Par. für die trockne Luft.

Diese entsprechen 750,46 Millim., für welche wir 750 Millim. setzen können.

Das specif. Gewicht des Quecksilbers bei 0° gegen Wasser bei + 4° ist nach Regnault

13,59593.

Daher entsprechen 750 Millimeter Quecksilber einer Wassersäule von + 4° von

10,19695 Metr.,

oder, da das specif. Gewicht des Wassers von 0° = 0,9999531 ist, einer Wassersäule von 0° von

10,19805 Metr.

Da 1000 Cb.C. Luft 1,2995 Grm. wiegen, so entspricht diese Wasserhöhe einer Luftsäule von dieser Dichtigkeit von

7846,83 Metr.,

oder fast genau 25000 rheinländ. Fuss oder 24156 Par. Fuss.

Wenn wir nach Arago den Polhalbmesser der Erde = 3,261265 Toisen, und den Aequatorhalbmesser = 3,271864 Toisen setzen, also den mittlern auf 3,266564 Toisen, so haben wir als mittlern Halbmesser der Erde

6,366752 Metr.

Demnach würde die Atmosphäre eine Kugel-Schale bilden, deren Dicke auf 7847 Metr. und deren grösserer Halbmesser auf 6,374599 Metr. gesetzt werden müsste; demnach würde diese Schale ein Volumen von

4,050500,000000,000000 Cb.M.

besitzen.

---

*) Berghaus, physikal. Atlas, Vorbemerk. S. 58.

**) Dove, Repertor. IV, 265.

1000 Cb.C. Luft wiegen 1,2995 Grm., ein Cb.M. also 1,2995 Kilogrm.

Demnach würde jene Schale ein Gewicht besitzen von

5,263623,000000,000000 Kilogrm.,

oder 11,254010,000000,000000 preuss. Pfunden, eine Zahl, welche über 8 Mal so gross ist als die von Schmidt angegebene.

Wenn wir die mittlere Volumenzusammensetzung der Luft auf

79,16 N
20,79 O
0,05 CO_2

setzen und die Dichtigkeit des

Sauerstoffs	=	1,10563
Stickstoffs	=	0,97137
der Kohlensäure	=	1,52910,

so haben wir in Gewichtsverhältnissen:

76,927 N
22,997 O
0,076 CO_2.

Demnach würden die Gesammtgewichte dieser einzelnen Bestandtheile betragen:

8,657400,000000,000000 Pfd. N
2,588010,000000,000000 Pfd. O
8600,000000,000000 Pfd. CO_2.

Md.

LXI.

Mineralanalysen.

1) *Vorkommen des Tantalits in der Umgebung von Limoges.*

Damour erkannte diess seltene Mineral unter den Ergebnissen eines Steinbruchs bei Chanteloub; es kommt dort mit Wolfram und Triplit vor. Es bildet einen amorphen Kern in gelblich-weissem Feldspath und ist tief schwarzblau auf der Oberfläche, glänzend schwarz und glatt auf dem frischen Bruche; das Pulver ist schwarz, in's Graue spielend. — Es ritzt das Glas. *Sein specifisches* Gewicht ist 7,651.

Vor dem Löthrohr unschmelzbar; auf Kohle mit weinsteinsaurem Kali ein Zinnkorn gebend. Säuren greifen es nicht an.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Tantalsäure	0,8398	0,0958	3
Zinnoxyd	0,0121		
Eisenoxydul	0,1462	0,0332	1
Manganoxydul	Spur		
Kieselsäure	0,0042		
	0,9923.		

Nimmt man mit H. Rose an, die Tantalsäure sei isomerisch mit der Titansäure, so ist der Tantalit von Limoges $\dot{Fe}_2\ddot{Ta}_3$; die Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Tantalits von Finnland.

Hr. Damour hat, wie es scheint, nicht untersucht, ob neben der Tantalsäure die von H. Rose und Hermann entdeckten Substanzen sich im Tantalit von Limoges befinden. *(Compt. rend. XXV, p. 670.)*

2) *Ein neues Mineral, aus phosphorsaurem Eisenoxyd, Manganoxydul und Natron bestehend.*

Damour hat diess Mineral, welches sich im Pegmasit von Chanteloub bei Limoges (Haute-Vienne) findet, untersucht.

Im Stück ist es nelkenbraun; der Bruch ist blätterig und spiegelnd; an einigen Partien, die verändert zu sein scheinen, schillernd wie Diallage. Es zeigt dann aufeinander rechtwinklige Spaltungsflächen, so dass es in geraden rechtwinkligen Prismen zu krystallisiren scheint.

Es ritzt Flussspath, wird durch Stahl geritzt und hat eine Dichtigkeit von 3,468.

In der Platinpincette schmilzt es vor dem Löthrohr zu einer schwarzen, unmagnetischen Kugel. Mit den Flüssen giebt es die Manganreaction und entwickelt in der Glasröhre Wasser. — Es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und entwickelt dabei ein wenig Chlor.

Es besteht aus:

			Sauerstoff.	Verhältniss.
Phosphorsäure	0,4125		0,2311	10
Eisenoxyd	0,2562		0,0785	3
Manganoxydul	0,2308	0,0518	0,0658	3
Natron	0,0547	0,0140		
Wasser	0,0265		0,0205	1
Kieselsäure	0,0060			
Manganoxyd	0,0106			
	0,9973.			

$(\dot{Mn}, \dot{Na})_2 \overset{\cdot\cdot}{\dot{P}} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\dot{F}e}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\dot{P}} + \dot{H}$. *(Compt. rend. XXV, 670.)*

3) *Ein neues Kupfermineral.*

Bei Cornwall kommt ein aus kleinen, faserigen, schön blauen Krystallen bestehendes Kupfermineral vor, welches Arthur Connel untersucht hat. Die Krystalle, von denen die feinsten hellblau, die stärkeren dunkelblau sind, sind durchscheinend, glasglänzend, dem hexagonalen System angehörend. In siedendem Wasser sind sie unlöslich, löslich in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure. Die quantitative Analyse wies Chlor, Schwefelsäure, Kupfer und wenig Wasser darin nach. *(Edinb. new Philosoph. Journ. XLIII, p. 244.)*

4) *Ein neues ittanhaltiges Mineral, Enceladit.*

Dieses Mineral findet sich bei Amity im Staate New-York in weissem, magnesiahaltigem Kalkstein mit Serpentin, Ilmenit, Spinell und Chondrodit. Es hat viel Aehnlichkeit mit dem nahe dabei vorkommenden Warwickit. Es ist von Harz- bis Metallglanz; krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen; blauschwarz bis braunschwarz; bläulicher Strich. Härte 3 — 4. Specifisches Gewicht 3,188. Im Kölbchen giebt es Wasser und wird heller; an der Luft erhitzt, wird es ziegelroth. Für sich vor dem Löthrohr nicht schmelzbar, mit Borax Eisenreaction gebend. Salzsäure wirkt wenig darauf; Schwefelsäure löst es leicht in der Wärme.

Es besteht aus:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselsäure	18,500	18,000	1
Eisenoxyd	13,000		
Titanoxyd	25,156	51,810	2
Thonerde	13,840		
Magnesia	22,200	23,115	3
Kalk	1,300	1,360	
Wasser	7,350	6,823	2
	101,346	101,108.	

Demnach besteht das Mineral aus: 2 (Fe_2O_3, Ti_2O_3, Al_2O_3) + 3 Mg O, Si O_2 + 2 Aq. (Sillim. *Amer. Journ. II. Ser. Vol. II, p.* 30.)

5) *Hornblende von Kimito.*

Moberg fand in derselben:

Kieselsäure	43,230
Thonerde	11,729
Kalkerde	9,718
Eisenoxydul	26,810
Magnesia	7,038
Manganoxydul	1,608
	100.133.

(Acta Societ. Scient. Fenn. T. II, p. 810.)

6) *Wasserhaltiges Thonerdesilicat von Montmorillon in Frankreich.*

Von

Damour und **Salvétat.**

(Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI, p. 376.)

Dieses Mineral findet sich in Nestern in einem bräunlichen Thon in der Umgegend von Montmorillon; es fühlt sich weich und seifenartig an, ist durchaus amorph, lässt sich zwischen den Fingern leicht zerbröckeln und ist von rother Farbe. Obgleich es nicht plastisch wie Thon ist, so lässt es sich doch leicht im Wasser zertheilen; vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar. Bei der Temperatur eines Porcellanofens schmilzt es ebenfalls nicht und nimmt die Weisse und das Ansehen des Biscuits an, wobei es so hart wird, dass es Glas ritzt. Beim Erhitzen in einer Probirröhre giebt es viel Wasser ab, verliert seine röthliche Farbe und wird grauweiss. Schon bei 15° verliert es Wasser; bei 100° *hält* es noch hartnäckig 0,1512 gebundenes Wasser zurück.

Phosphorsalz löst es zum Theil und lässt das Kieselsäureskelett zurück. Aetznatronlösung nimmt eine geringe Menge gallertartiger Kieselsäure auf. Salzsäure zersetzt es zum Theil ohne Aufbrausen und löst Kalk, Talkerde, Kali, Thonerde, Eisenoxyd und Spuren von Mangan auf; der grösste Theil der Substanz bleibt ungelöst mit rosenrother Farbe zurück. Lässt man nach dem Behandeln mit Säure den unlöslichen Theil mit Aetznatronlauge kochen, so löst sich eine beträchtliche Menge Kieselerde auf. Der in Natron unlösliche Theil wird bei abermaligem Behandeln mit Salzsäure vollständig zersetzt, so dass sich Kieselerde in Flocken abscheidet und die Flüssigkeit Thonerde enthält. Schwefelsäure, bis zum beginnenden Verdampfen erhitzt, zersetzt das Mineral fast vollständig; giesst man Wasser auf die so angegriffene Substanz, so lösen sich die Alkalien und anderen Basen auf und reine Kieselsäure bleibt zurück. Die von der Kieselerde abgeschiedene Lösung giebt mit Ammoniak einen Niederschlag, der durch ein wenig Eisenoxyd gefärbt ist; die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak getrübt und phosphorsaures Natron giebt eine merkliche Trübung. Ein besonderer Versuch auf Schwefelsäure gab ein negatives Resultat. Diese Versuche zeigen, dass das Mineral wesentlich aus Kieselerde, Thonerde, Wasser und ausserdem aus geringen Mengen von Kalk, Talkerde, Kali, Eisenoxyd und Mangan besteht.

Die eigenthümliche rosenrothe Farbe schien von einer verbrennlichen Substanz herzurühren.

Das Mittel von vier Analysen von Salvétat gab:

			Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselerde	0,4940		0,2566	33
Thonerde	0,1970	0,0920	0,0992	12
Eisenoxyd	0,0080	0,0072		
Kalk	0,0150	0,0042		
Kali	0,0150	0,0025		
Natron	Spuren	»	0,0077	1
Talkerde	0,0027	0,0010		
Manganoxyd	Spuren	»		
Wasser	0,2567		0,2282	28
	0,9884.			

Drei Analysen von Damour gaben im Mittel:

			Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselerde	0,5004		0,2599	33
Thonerde	0,2016	0,0942	0,0963	12
Eisenoxyd	0,0068	0,0021		
Kalk	0,0146	0,0041		
Kali	0,0127	0,0021	0,0071	1
Talkerde	0,0023	0,0009		
Manganoxyd	Spuren	»		
Wasser	0,2600		0,2311	28
	0,9984.			

Der Sauerstoff der Basen mit einem Atom, mit dem Sauerstoff der Basen mit drei Atomen, des Wassers und der Kieselerde verglichen, giebt ungefähr die Verhältnisse: 1 : 12 : 28 : 33, woraus sich die Formel bilden lässt:

$$(\dot{C}a, \dot{M}g, \dot{K})\,\dddot{S}i_3 + 4\,(\ddot{A}l, \ddot{F}e)\,\dddot{S}i_2 + 28\,\dot{H}.$$

Bei Berechnung der relativen Verhältnisse der verschiedenen Bestandtheile dieses Minerals nach der vorstehenden Formel und indem man der Vereinfachung wegen die Talkerde und das Kali durch eine äquivalente Menge Kalk ersetzt, findet man folgende Zahlen:

				Sauerstoff.
11 Aeq.	Kieselerde	635041	0,5111	0,2655
4 »	Thonerde	256932	0,2068	0,0965
1 »	Kalk	35602	0,0287	0,0080
28 »	Wasser	314944	0,2534	0,2252
		1242519	1,0000.	

Diese Zahlen kommen den durch die Analyse gefundenen sehr nahe; wir glauben, dass die allgemeine Formel:

$$\dot{R}\,\dddot{S}i_3 + 4\,\dot{R}\,\dddot{S}i_2 + 28\,\dot{H}$$

am besten die Resultate der Analyse ausdrückt.

Wir führten oben an, dass das Mineral durch Behandeln mit schwacher Aetznatronlösung eine kleine Menge gallertartiger Kieselsäure verlöre, und dass bei dem Zersetzen mit siedender Schwefelsäure und Behandeln mit Wasser sich Kieselsäure mit einer geringen Menge in Aetznatron unlöslichen Sandes absetzte. Da diese gallertartige Kieselsäure und der Sand nur beigemengt zu sein schienen, wurden dieselben bei der Formel unberücksichtigt gelassen. Da wir nun 0,0460 als nicht zur Substanz gehörende Kieselsäure fanden und diese Menge 0,0238 Sauerstoff enthält, so wird die Formel, wenn wir diese Menge Kieselerde von der Totalmenge abziehen:

$$\dot{R}\,\dddot{S}i_2 + 4\,\dot{R}\,\dddot{S}i_2 + 28\,\dot{H}.$$

Diese Formel würde die Zusammensetzung des Minerals am besten ausdrücken. Es bestände demnach aus 1 Aeq. doppeltkieselsaurem Kalk und 4 Aeq. doppelt-kieselsaurer Thonerde und 28 Aeq. Wasser.

Ein Gramm des Minerals einige Tage lang bei einer Temperatur von + 15° aufbewahrt, verlor 0,1055 = 12 Aeq. Wasser und von + 100° bis zum Rothglühen 0,1512 = 16 Aeq. Wasser, so dass die Formel des bei + 15° getrockneten Minerals:

$$\dot{R}\,\ddot{\ddot{S}}i_2 + 4\,\ddot{\ddot{R}}\,\ddot{\ddot{S}}i_2 + 28\,\dot{H}$$

und des bei 100° getrockneten:

$$\dot{R}\,\ddot{\ddot{S}}i_2 + 4\,\ddot{\ddot{R}}\,\ddot{\ddot{S}}i_2 + 16\,\dot{H}$$

ist.

Durch Hinweglassen des ersten Gliedes gelangt man zu der einfachen Formel:

$$\ddot{\ddot{R}}\,\ddot{\ddot{S}}_2 + 4\,\dot{H}.$$

Aus Vorstehendem geht hervor, dass das bei Montmorillon gefundene Mineral zur Familie der Halloysite gehört und mit dem von Berthier beschriebenen und analysirten Mineral von Confalens identisch zu sein scheint.

7) *Analysen des Phosphorochalcits, Ehlits und eines natürlichen Bleioxyd-Chlorbleies.*

Rhodius untersuchte diese Mineralien (Annal. d. Chem. u. Pharm. LXII, 369) und fand den Phosphorochalcit von Virneberg zusammengesetzt aus 70,8 Kupferoxyd, 20,4 Phosphorsäure, 8,4 Wasser, entsprechend der Formel:

$$6\,CuO + PO_5 + 3\,HO.$$

Der Ehlit von Ehl bei Linz am Rheine bestand aus 63,1 Kupferoxyd, 28,9 Phosphorsäure, 7,3 Wasser, woraus die Formel:

$$4\,CuO + PO_5 + 2\,HO$$

hervorgeht.

In dem Chlorblei-Bleioxyd oder dem Mendipit von Brilon fand Rhodius 39,07 Chlorblei und 60,1 Bleioxyd, entsprechend der Formel:

$$Cl\,Pb + 2\,PbO.$$

8) *Analysen verschiedener Mineralien.*

Dr. Gibbs analysirte folgende Mineralien (Poggend. Ann. LXXI, 559): 1) Einen Zirkon aus Litchfield im Staate Maine in den Vereinigten Staaten, welcher aus 24,76 Kieselerde, 51,13 Zirkonerde, 0,64 Eisenoxyd und 23,47 Natron bestand; die dieser Zusammensetzung am nächsten kommende Formel ist nach ihm: $Si O_3 + (2 Z_2 O_3 + Si O_3) + 3 Na O$; 2) einen kobalthaltigen Braunspath von Przibram in Böhmen: 31,79 Kalkerde, 17,00 Talkerde, 4,70 Kobaltoxyd, 1,26 Eisenoxydul, 45,24 Kohlensäure; 3) Scolezit aus Island: 46,72 Kieselerde, 25,90 Thonerde, 13,71 Kalkerde, 13,67 Wasser, daraus die Formel: $\dot{C}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i + 3\dot{H}$; 4) Mesitinspath von Traversella in Piemont: 26,61 Eisenoxydul, 27,12 Talkerde, 0,22 Kalkerde, 46,05 Kohlensäure, daraus die Formel: $2\dot{M}g\ddot{C} + \dot{F}e\ddot{C}$.

9) *Analyse von Meteoreisen.*

Silliman und Hunt fanden bei der Analyse der Meteoreisen von Texas und Lockport (Poggend. Annal. LXXI, 544) und zwar in dem erstern: 90,911 Eisen, 8,462 Nickel, so wie Phosphurete, Kohle, Kupfer, *Antimon* (oder möglicherweise einen neuen Stoff), zusammen 0,500, und in dem andern von Lockport: 92,583 Eisen, 5,708 Nickel, Spuren von Kupfer und Arsenik und 1,4 unlöslichen Rückstand. Beide Meteoreisen zeigten bei Aetzung mit Salpetersäure die bekannten Widmanstädt'schen Figuren.

LXII.

Ueber die Zusammensetzung des Gentianins.

Baumert (Annal. der Chem. und Pharm. LXII, S. 106) stellt das *Gentianin* dar, indem er die trockne Wurzel zuerst mit Wasser behandelt und den Rückstand mit starkem Alkohol erschöpft. Nach Abdestilliren des Alkohols übergiesst er den *Rückstand* mit Wasser, wodurch unreines Gentianin zu Boden

fällt, welches durch Auswaschen mit Wasser, Ausziehen mit Aether und Auflösen in Alkohol gereinigt wird. Das Gentianin krystallisirt nach ihm in feinen, hellgelben, geschmacklosen Nadeln. 1 Th. Gentianin erfordert 3630 Th. Wasser von 16° zu seiner Auflösung; es ist löslicher in Aether und löst sich am leichtesten in Alkohol. Durch Alkalien löst es sich mit goldgelber Farbe; es ist luftbeständig und enthält kein Krystallwasser. Zwischen 300—340° sublimirt es. Bei der Analyse gab es:

Kohlenstoff	65,06
Wasserstoff	4,16
Sauerstoff	30,78
	100,00,

was der Formel:

$$C_{14} H_5 O_5$$

entspricht.

Das Gentianin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Obgleich es indifferent ist, verbindet es sich mit Säuren und Basen, ohne die Elemente des Wassers abzugeben.

A. Gentianin mit Natron; Dreifach-Gentianin-Natron. Es wurde durch Kochen des Gentianins mit kohlensaurem Natron und Alkohol dargestellt; aus der abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle ab; sie gaben bei der Analyse:

Kohlenstoff	59,60
Wasserstoff	3,88
Sauerstoff	29,25
Natron	7,25
	100,00.

Zweifach-Gentianin-Natron wurde durch Auflösen der vorhergehenden Verbindung und Zusetzen von kohlensaurem Natron dargestellt. Die erhaltenen Krystalle verwittern an der Luft.

Ihre Zusammensetzung ist: $(Na O + 2 C_{14} H_5 O_5 + 8 \dot{H})$.

Sechsfach-Gentianin-Natron $(Na O + 6 C_{14} H_5 O_5 + 1 \dot{H})$ stellte Baumert durch Mischen einer alkoholischen Lösung von Gentianin mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron dar; es glich in seinen Eigenschaften der vorigen Verbindung.

B. Gentianin mit Kali. Diese Verbindungen stimmen im Allgemeinen mit denen des Natrons überein.

Vierfach-Gentianin-Kali $(K O + 4 C_{14} H_5 O_5)$ wurde durch Mischen einer alkoholischen Lösung von Gentianin mit einer

wässerigen Lösung des kohlensauren Kali's dargestellt; es krystallisirt in sternförmig gruppirten, goldgelben Nadeln.

Zwei- und einhalbfach-Gentianin-Kali ($2\,KO + 5\,C_{14}H_5O_5 + 16\,\dot{H}$). Aetzkali und Gentianin wurden in Alkohol von 90° bis zur Lösung des Gentianin's gekocht; aus der abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten goldgelbe, seidenglänzende Nadeln ab.

Zweifach-Gentianin-Kali ($KO + 2\,C_{14}H_5O_5 + 5\,\dot{H}$) krystallisirte aus der Mutterlauge der vorigen Verbindung heraus.

C. Gentianin mit Baryt. Die einfache Verbindung $\dot{Ba}O + C_{14}H_5O_5$ wurde durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit Barytwasser als orangefarbiger Niederschlag erhalten. Aus Barytsalzen scheidet die Gentianinlösung keinen Niederschlag ab; durch Zusatz von Ammoniak wird sie gelb gefärbt und setzt später gelbe Flocken ab.

D. Gentianin und Bleioxyd. Bleizucker fällt die Gentianinlösung nicht; basisch-essigsaures Bleioxyd oder mit Ammoniak versetzte Bleizuckerlösung fällt orangefarbene Flocken, die je nach der Darstellungsweise an Bleigehalt variiren.

Zweifach-Gentianin-Bleioxyd ($2\,\dot{Pb} + C_{14}H_5O_5$) fiel aus der mit Ammoniak versetzten alkoholischen Gentianinlösung durch Bleizucker nieder. Eine Verbindung von 6 At. Gentianin mit 11 At. Bleioxyd wurde durch Fällen der alkalischen Gentianinlösung mit der wässerigen Lösung des zweifach-basischen Bleisalzes dargestellt. Durch wiederholtes Verfahren wurden noch Verbindungen von 4 At. Gentianin und 7 Bleioxyd und von 8 At. Gentianin mit 13 Bleioxyd dargestellt.

Gentianin mit Säuren. Viele Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure und schweflige Säure, äusserten keine Einwirkung auf dasselbe und lösten selbst in verdünntem Zustande nicht mehr als Wasser auf. Wasserfreie Schwefelsäure mit Gentianin zusammengerieben, bildeten eine grüne Flüssigkeit, wenn man die Erhitzung möglichst vermied; beim Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Baryt lässt sich das Gentianin unverändert abscheiden. Das erste Hydrat der Schwefelsäure löste es mit gelber Farbe; aus dieser Lösung wurde es durch Wasser unverändert gefällt; verdünnte Säure ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Salpetersäure von 1,43 specif. Gewicht löste es mit dunkelgrüner Farbe; *Wasser fällte* aus dieser Flüssigkeit ein grünes Pulver. Das ge-

reinigte Product hatte die Formel: $C_{14} H_5 NO_{10}$. Baumert findet es wahrscheinlich, dass die rationelle Zusammensetzung dieses Körpers nicht $NO_5 + C_{14} H_5 O_5$, sondern: $C_{14} \overset{H_4}{NO_4} O_5 + HO$ sei. Wurde er mit Aetzkalilösung gekocht, so fällte Schwefelsäure aus der kirschrothen Lösung rothgelbe, in Alkohol unlösliche Flocken. 1 Aeq. Nitrogentianin absorbirte 2 Aeq. trocknes Ammoniakgas. Verdünnte Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf das Gentianin. Rothe rauchende Salpetersäure löste das Gentianin unter heftiger Reaction zu einer rothen Flüssigkeit, aus der Wasser einen scheinbar pulverförmigen, unter dem Mikroskope aber nadelförmig krystallisirten Niederschlag fällte. Durch längere Einwirkung der Salpetersäure entstehen lauter gasförmige Producte und keine Spur von Oxalsäure. Durch Hindurchleiten von Chlorgas durch eine weingeistige Lösung von Gentianin schieden sich gelbe chlorhaltige Flocken aus. Beim Zusammenschmelzen des Gentianins mit Kali färbte sich die Masse braun; Alkohol zog aus der in Wasser gelösten und mit Alkohol gesättigten Masse ein Kalisalz aus, das aber nicht oxalsaures Kali ist und unter Schwärzung mit Zurücklassung von kohlensaurem Kali verbrennt. Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali destillirt, entwickelte sich Kohlensäure, und das saure Destillat enthielt Ameisensäure.

LXIII.

Analysen von Mineralwässern.

1) *Mineralwasser zu Liebenstein in Sachsen-Meiningen.*

Diese Quelle hatte am 3. August 1846 Mittags 12 Uhr bei 26,4° eine Temperatur von 9,9°; specif. Gewicht bei 20° = 1,0025. Das an Kohlensäure reiche Wasser schmeckt schwach salzig, etwas nach Eisen und setzt nach einigen Stunden einen gelblichbraunen Bodensatz bei Zutritt der Luft ab. Der Absatz bildet sich auch in gut verschlossenen Flaschen; das Wasser kann also nicht gut versendet werden. Nach Liebig's Analyse besteht es aus:

	1000 Theile	16 Unzen = 7680 Grn.
Schwefelsaurem Natron	0,22056	1,6930 Gran,
" " Kali	0,02757	0,2117 "
Chlornatrium	0,27680	2,1258 "
Chlormagnesium	0,12814	0,9841 "
schwefelsaurem Kalk	0,02650	0,2035 "
kohlensaurer Talkerde	0,14161	1,0875 "
" " Kalkerde	0,55196	4,2390 "
kohlensaurem Eisenoxydul	0,07761	0,5960 "
Kieselerde	0,00909	0,0698 "
	1,45984	11,2113 Grn.

Freie Kohlensäure 2,34292, oder 1611 Cb.C. bei 9,9° und 760 Mm. B., oder

17,9860 Grn. = 31,010 Cb.Zoll bei 9,9° und 760 Mm. B.

Unwägbare Mengen von phosphorsaurer Thonerde, arsenigsaurem Eisenoxyd, Quellsäure, Quellsatzsäure, organischer Materie waren gleichfalls vorhanden.

2) *Eisenquelle von Casséjouls (Dep. Aveyrou).*

Diese neu entdeckte Quelle ist von O. Henry untersucht worden. 1 Litre (1000 Grm.) des farblosen, tintenartig schmeckenden Wassers enthält:

Stickstoff	Spuren
freie Kohlensäure	¾ des Volumens
doppelt-kohlensaure Kalkerde, Talkerde	0,030 Grm.
" " "	0,086 " oder 0,0259 Eisen
doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	ein wenig
quellsaures "	0,060
Chlornatrium	Spuren
Kalisalze	0,074
schwefelsauren Kalk, kieselsaure Thonerde	Spuren
Manganoxydul	
Arsenik, ohne Zweifel als arsenikaure Salze, vorzugsweise im ockerigen Absatz	nachweisbare Menge
feste Bestandtheile	0,250
Wasser	999,750.

Das Wasser hat in seiner Zusammensetzung Aehnlichkeit mit denen von Spaa, Bussang, Forges. Die homöopathische Dosis Arsenik kann nur ohne Wirksamkeit sein. (*Journ. de Pharm. et de Chim. XII,* 241.)

3) *Bitterwasser von Friedrichshall bei Hildburghausen.*

Von J. Liebig. Temperatur der Quelle 8,1° bei Lufttemperatur 15°. Specif. Gewicht 1,0223. Das klare Wasser ist sehr schwach gelblich und geruchlos, zeigt, geschüttelt, kaum eine Spur austretender Kohlensäure, ist stark salzig, bitterlich schmeckend und trübt sich nicht an der Luft.

Die Analyse ergab in 1000 Theilen und in einem bürgerlichen Pfund von 7680 Granen:

Schwefelsaures Kali	0,1962		1,523
„ „ Natron	6,0360	Doppelsalz	46,510
schwefelsaure Magnesia	5,1502		39,553
„ „ Kalkerde	1,3465		10,341
Chlornatrium	7,9560		61,102
Chlormagnesium	3,9390		30,252
Brommagnesium	0,1140		0,875
kohlensaure Magnesia	0,5198		3,992
„ „ Kalkerde	0,0147		0,113
freie Kohlensäure	0,4020		
	25,6964		194,261.
freie Kohlensäure bei 10°			5,322 Cb.Z.

In unwägbarer Menge waren vorhanden: Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, Ammoniaksalze.

Der Pfannenstein dieser Soole, welcher sich beim Kochsalzsieden absetzt, ist durchsichtig, fast farblos, etwas feucht, im Bruch krystallinisch, frei von Gips; nur dort, wo er aufgesessen, enthält er Spuren davon. Er bestand vorzugsweise aus schwefelsaurem Natron, Magnesia, mit wenig Kochsalz, Spuren von Brom und Kohlensäure. 45,42 Schwefelsäure; 1,69 Chlor; 11,37 Magnesia; 18,73 Natron; 23,12 Wasser.

4) *Kochsalzhaltige Quellen von Astros.*

Landerer untersuchte die Zusammensetzung dieser Quellen, welche einen Sumpf bei Astros bilden und die seit mehreren Jahren in Griechenland zum Trinken und Baden benutzt werden.

	16 Unzen enthalten:
Chlornatrium	36 Gran
Chlorcalcium	2 „
Chlormagnesium	5 „
schwefelsaure Magnesia	7 „
schwefelsaures Natron	2 „
	52 Gran.

Ausserdem sind darin enthalten Kohlensäure und Spuren von Schwefelwasserstoff. (Buchn. Rep. XXIV, 296.)

5) *Mutterlauge auf der Saline zu Sassendorf bei Soest.*

Sie hat ein specif. Gewicht von 1,280 bei 12° R., tiefgelb, dickflüssig, neutral und bitter. Dr. Joh. Müller fand darin:

	In 16 Unzen:
Chlorcalcium	1444,60
Chlormagnesium	510,75
Chlornatrium	485,50
Chlorkalium	190,30
schwefelsaures Natron	56,77
Brommagnesium	12,85
schwefelsaure Kalkerde	4,94
Mangan, Eisen, Jod, organ. Substanz	Spuren
	2635,71 (Gran?).

(Arch. der Pharm. L, 148.)

6) *Mutterlauge der Pyrmonter Saline.*

Hugi hat diese Mutterlauge untersucht, welche schwach weingelb ist, klar, bei 12,5° R. von 1,28 specif. Gewicht, salzigbitter. 100 Theile enthalten:

		In 16 Unzen:					
Schwefelsaure Magnesia	18,831	3	Unzen	—	Drachm.	6	Gran
Chlormagnesium	13,896	2	„	1	„	46	„
Chlorkalium	1,713	—	„	2	„	11	„
Chlornatrium	9,609						

Spuren von Jodnatrium
„ „ Bromnatrium
„ „ phosphorsaurem Kali
„ „ kohlensaurem Kali.

(Arch. der Pharm. L, 147.)

7) *Salzsoole zu Hallein.*

Die Soole, welche durch Auslaugen des steinsalzhaltigen Gesteins gewonnen wird, hat nach A. Kussin folgende Zusammensetzung:

	In 1000 Theilen Wasser:	
	Soole vom 1. Juni 1845:	Vom 12. Juni 1846:
Chlorkalium	0,092	0,174
Chlornatrium	24,521	24,920
Chlormagnesium	1,992	1,400
Bromnatrium	0,009	0,004
schwefelsaurer Kalk	1,721	1,320
schwefelsaures Natron	0,092	0,203
kohlensaurer Kalk	Spur	0,604
Kieselerde	0,009	0,082
Eisen, Mangan, Thonerde, organ. Substanzen	Spuren	Spuren
	28,436	28,707.
Specif. Gewicht bei 15° C. =	1,2000	1,2053.
Siedepunct	104,4° C.	105,2 °C.

Die Mutterlauge der letzten Soole enthielt:

	In 100 Theilen:
Chlornatrium	19,001
Chlormagnesium	8,579
schwefelsaures Natron	0,620
schwefelsauren Kalk	0,260
Bromnatrium	0,042
Eisen	Spuren
	28,502.

Der Pfannenstein enthält unter 36% und über 76% Kochsalz. (Buchn. Rep. XLIV, 52.)

8) *Mineralquelle von Rieumajou (Dep. L'Hérault bei Salvétat, Arr. St. Pérès).*

Dieses seit längerer Zeit bekannte Wasser zeichnet sich aus durch seinen grossen Reichthum an Kohlensäure und nähert sich dem Wasser von Spaa, Pyrmont, namentlich von Seltz und von Contrexeville, mit denen es seine Wirksamkeit gegen Gries theilt; eben so ist es mit dem von Vichy nahe verwandt. Temperatur 14—16° C. Nach Mialhe und Figuier enthält es:

	In 1000 Cb.C.
Freie Kohlensäure	0,739 Litre
kohlensauren Kalk	0,770 Grm.
kohlensaures Natron	0,214 „
kohlensaure Magnesia	0,060 „
Kieselsäure	0,071 „
Eisenoxydul mit wenig Thonerde	0,031 „
schwefelsaures Natron	0,029 „
Chlornatrium	0,007 „
organische Substanz, Verlust	0,048 „
	1,230 Grm.

(*Journ. de Chim. et de Pharm.* XI, 338.)

9) *Mineralquelle bei Mühlhausen.*

In der Nähe von Popperode, kaum 300 Schritte von zwei süssen Quellen, entspringt dieser reiche Brunnen, welcher täglich 6 Millionen Pfund Wasser liefert. Er tritt aus dem Keupersandstein hervor, mit einer constanten Temperatur von 10—11°. Specif. Gewicht = 1,00307. Die Analyse von Gräger gab:

	In 1000 Theilen Wasser:
Chlornatrium mit Spuren von Chlorkalium	1,5900
schwefelsaure Kalkerde	0,8466
kohlensaure Kalkerde	0,0811
„ Magnesia	0,1950
Kieselerde	Spuren
Wasser	997,2873
	1000,0000.

(Arch. der Pharm. XLIX, 1.)

10) *Mineralquelle zu Kostreinitz in der untern Stetermark.*

Das Wasser ist klar, prickelnd und kühlend, hintennach alkalisch schmeckend. Temperatur bei 17° Luftwärme = 13° C. Specif. Gewicht = 1,00858 bei + 18° C.

Beim Stehen an der Luft wird das Wasser trüb; beim Kochen bildet sich ein reichlicher weisser Niederschlag; das Wasser wird alkalisch. Die Analyse von Hruschauer gab:

	In 1000 Theilen und in 12 Unzen österreich. Medicinalgewicht = 5760 Grane (= 420,009 Grm.).	
Schwefelsaures Kali	0,234	0,135
„ „ Natron	0,075	0,043
Chlornatrium	3,126	1,800
kohlensaures Natron	61,013	35,144
kohlensauren Kalk	1,369	0,788
kohlensaure Bittererde	3,092	1,781
kohlensaures Eisenoxydul	0,225	0,130
basisch-phosphorsaure Thonerde	0,163	0,094
Kieselsäure	0,335	0,193
	69,632	40,108.
An doppelt-kohlensaure Salze gebundene Kohlensäure	27,523	15,853
freie Kohlensäure	8,278	4,768
	105,433	60,729.

(Annal. der Chem. u. Pharm. LXIII, 230.)

11) *Mineralwasser von Weissenburg im Canton Bern.*

Dieses Wasser ist 1788 von Morell, Apotheker in Bern, und 1824 von Brunner untersucht worden, welcher Letztere namentlich die Gase des Wassers analysirte; Letzterer fand in 16 Unzen 1,546 Cb.Z. Gas, darin 0,488 Cb.Z. Stickstoff, 0,078 Cb.Z. Sauerstoff und 0,980 Cb.Z. Kohlensäure.

Fellenberg hat nur die festen Bestandtheile untersucht. Er fand:

	In 10,000 Gr.
Schwefelsauren Kalk	10,488
schwefelsaure Magnesia	3,463
schwefelsauren Strontian	0,142
schwefelsaures Natron	0,375
„ „ Kali	0,179
phosphorsauren Kalk	0,092
kohlensaure Kalkerde	0,524
„ Magnesia	0,398
Chlornatrium	0,069
kieselsaures Natron	0,140
Kieselsäure	0,209
Eisenoxyd	0,018
Lithion, Jod	Spuren
	16,097.

(*Journ. de Chim. et de Pharm. XI,* 259.)

12) *Köntgsbrunnen von Bath.*

Diese Quelle, welche früher von R. Phillips (*Philos. Mag. XXIV,* 342), sodann von Herapath (d. Journ. XXXIV, 506) analysirt ist, wurde, mit Herapath sehr nahe übereinstimmend, von Muck und Galloway analysirt. Eine Gallone (= 70,000 Gran) enthielt:

Kohlensaure Kalkerde	8,820
„ „ Magnesia	0,329
kohlensaures Eisenoxydul	1,064
schwefelsauren Kalk	80,052
schwefelsaures Kali	4,641
„ „ Natron	19,229
Chlornatrium	12,642
Chlormagnesium	14,581
Kieselsäure	2,982
Jod, Manganoxyd	Spuren
	144,340.

Specif. Gewicht 1,0025, T. = 46° C. bei 20° Luftwärme.
(*Chem. Gaz.* p. 496.)

13) *Wasser der Mofetta di S. Quirico.*

Nahe bei der Quelle S. Quirico ist eine Grube, deren Wasser ununterbrochen aufwallt, wie wenn es siedete. Das trübe Wasser klärt sich beim Stehen in einem verschlossenen Gefässe und schmeckt säuerlich, tintenartig und färbt sich an der Luft. Das in sehr grosser Menge ausströmende Gas besteht aus Kohlensäure und sehr wenig Schwefelwasserstoff, wohl nur durch Zersetzung schwefelsaurer Salze, durch zufällig hineingekommene organische Substanzen gebildet. Die constante Temperatur ist 16°. — Im October bestand das aus der Quelle ausströmende Gas aus 90 Vol. Kohlensäure, 1,06 Sauerstoff, 8,94 Stickstoff. Im December aus 90 Vol. Kohlensäure, 0,50 Sauerstoff und 9,50 Stickstoff. Im Mai aus 92 Vol. Kohlensäure, 0,50 Sauerstoff und 7,50 Stickstoff. Der Stickstoff rührt wahrscheinlich aus der Luft her, welche ihren Sauerstoff an das Eisen verliert.

1000 Grm. Wasser gaben:	
Kieselsäure	0,0697 Grm.
Thonerde	0,0049 „
kohlensaures Eisenoxydul	0,0741 „
kohlensauren Kalk	1,1367 „
kohlensaure Magnesia	0,2428 „
kohlensaures Manganoxydul	0,0447 „
Chlormagnesium	0,0377 „
Chlorkalium	0,0320 „
Chlornatrium	0,0188 „
schwefelsaures Kali	0,0150 „
„ „ Natron	0,2100 „
organische Substanz	0,0501 „
	1,9365 Grm.
Kohlensäure	3,2940 = 1663,6 Cb.C. bei 0° und 760 Mm. B.

(*G. Orosi in Gaz. Toscana* 1847, 99.)

14) *Therme von Vogtsburg am Kaiserstuhle (Breisgau).*

Schill hat dieses Wasser untersucht, welches 18° R. und im Winter 17,5° R. zeigt, fade schmeckt, einen geringen Bodensatz beim Stehen fallen lässt und 1,0005 specif. Gewicht bei 12° R. besitzt.

	1000 Theile enthalten:
Schwefelsauren Kalk	0,0310
kohlensauren „	0,0670
kohlensaure Magnesia	0,0545
schwefelsaures Natron	0,0495
kohlensaures „	0,0235
Chlornatrium	0,0145
Kieselsäure	0,0295
organische Substanz	0,0035
Kohlensäure als Bicarbonat	0,0370
	0,3300.

1 Pfund (Bad) = 500 Grm. also 0,1565 Grm. oder 16 Unzen fast 2,6 Gran. (Jahrb. f. pr. Pharm. XIII, 289.)

LXIV.

Ueber die Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins,

so wie einiger anderer Oxyde der edlen Metalle, führt Hittorf (Poggendorff's Annalen LXXII, 481) an, dass die Superoxyde der Alkalien im Stande sein dürften, jedes Metall anzugreifen, und sieht in der galvanischen Kette ein bequemes Mittel, dieselben zu erhalten und ihre Einwirkung auf die Metalle zu studiren. Beim Zersetzen der Sauerstoffsalze der Alkalien im geschmolzenen Zustande wird der negative Pol, aus welchem Metalle er auch bestehen mag, sehr heftig angegriffen. Der Verfasser benutzte in der Regel eine Grove'sche Batterie von 3 bis 5 Elementen und beobachtete das Verhalten der salpetersauren und chlorsauren Salze, so wie der Hydrate der Alkalien. Das Salz befand sich in einem Porcellan- oder Silbertiegel über der Berzelius'schen Lampe im Flusse, und die Elektroden bestanden aus dünnen Streifen der verschiedenen Metalle. Als beim Zersetzen der salpetersauren Salze der positive Pol von Platin gewählt wurde, entwickelte sich daselbst Sauerstoff in grossen Blasen, und es zeigten sich zugleich Dämpfe von salpetriger Säure. Am negativen Pole fand keine Gasentwickelung statt. Von allen edlen Metallen wurde hier das Platin am heftigsten oxydirt; von der Platte im Kalisalpeter floss fortwährend eine tiefblaue Flüssigkeit ab, welche, als sie die Streifen verliess, *in gelbes und grünes* Oxyd überging, die, gemengt, im Salpeter

suspendirt blieben. Bei der Zersetzung des Natronsalpeters erschien die blaue Farbe schöner und glich ganz dem Berlinerblau. — Wählte man den negativen Pol von Gold, so entstand im Kalisalpeter eine grüne Flüssigkeit, die aber beim Abfliessen von den Streifen reducirt wurde; im Natronsalpeter entstand das schwarzviolette Oxyd, das zum Theil unzersetzt blieb. Merkwürdigerweise haftete dasselbe äusserst fest an den Wänden des Porcellantiegels und färbte dieselben violett. Silber bildete schwarzes Oxyd, das bei höherer Temperatur reducirt wurde. — Die unedlen Metalle bildeten die gewöhnlichen Oxyde. — Die blaue Platinverbindung erhielt sich zuweilen beim raschen Herausziehen als dünne Schicht auf der Platte; gewöhnlich aber ging sie während des Erkaltens in das gelbbraune Oxyd über. Die Beständigkeit des violetten Goldoxydes an den Tiegelwänden ist interessant für die Bildung des Rubinglases.

LXV.

Die Schleimsäure und ihre Salze.

Von

R. Hagen.

Aus den Versuchen des Verfassers (Poggend. Annalen LXXI, 531) geht hervor, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker, Behufs der Erzeugung von Schleimsäure, stets Kleesäure als Nebenproduct auftritt, und zwar vorzugsweise als directes Oxydationsproduct des Milchzuckers, in geringer Menge nur als Oxydationsproduct der Schleimsäure; ferner, dass man bei Anwendung einer mässig concentrirten Salpetersäure die grösste Menge Schleimsäure erhält, und der Grund, dass man durch concentrirte Salpetersäure nur wenig Schleimsäure erhält, darin zu bestehen scheint, dass ein Theil derselben auf Kosten der Salpetersäure in Kleesäure übergeführt wird, und endlich, dass durch Einwirken einer sehr verdünnten Salpetersäure auf Milchzucker fast ausschliesslich Kleesäure gebildet wird. Die in den meisten Lehrbüchern ausgesprochene Ansicht, dass der Milchzucker durch Behandeln mit Salpetersäure durch Aufnahme von

6 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser in Schleimsäure übergehe, ist nach dem Verfasser unstatthaft, da nach ihm kaum das Drittheil des angewendeten Milchzuckers in Schleimsäure übergeführt wird. Die Constitution der Schleimsäure betreffend, nimmt der Verfasser an, dass die Formel $C_6 H_4 O_7 + 1 Aq$ zu verdoppeln sei. — *Schleimsaure Salze.* 1) Das neutrale Kalisalz $C_{12} H_8 O_{14} + 2 KO + HO$ wird durch Sättigen der Schleimsäure mit Kali oder kohlensaurem Kali dargestellt. Es setzt sich aus der siedenden Lösung in weissen krystallinischen Körnern ab. 2) Das saure Kalisalz: $C_{12} H_8 O_{14} + KO, HO + 2 HO$ wird erhalten, indem man eine von zwei gleichen Gewichtsmengen Schleimsäure mit kohlensaurem Kali sättigt und die andere alsdann zufügt; es bildet kleine durchsichtige Krystalle, die sich in Wasser leichter als das neutrale Salz lösen. 3) Das Natronsalz, eben so wie das neutrale Kalisalz dargestellt, krystallisirt mit 9 Aequivalenten Wasser; bis auf 100° erhitzt, verliert es 8 Aequivalente. 4) Das Talkerdesalz $C_{12} H_8 O_{14} + 2 Mg O + 4 Aq$ (bei 100°) wird durch Vermischen einer Lösung von schleimsaurem Ammoniak mit schwefelsaurer Talkerde dargestellt. 5) Das Kalksalz $C_{12} H_8 O_{14} + 2 Ca O + 3 Aq$ (100°) wird eben so wie das vorhergehende mit einer Lösung von Chlorcalcium dargestellt; es löst sich in Essigsäure. 6) Das Barytsalz ist dem Kalksalze analog. 7) Das Kupferoxydsalz $C_{12} H_8 O_{14} + 2 Cu O + 1 Aq$ (100°), durch Zersetzen des schleimsauren Ammoniaks mit schwefelsaurer Kupferoxydlösung erhalten, ist ein blaulich-weisses, in Wasser unlösliches Pulver. 8) Das Eisenoxydulsalz $C_{12} H_8 O_{14} + 2 Fe O + 4 Aq$ (100°), wie das vorige mit einer Lösung von Eisenvitriol dargestellt, ist ein gelblichweisses Pulver, das bei 150° — 160° sich in eine braune Masse verwandelt, welche sich an der Luft von selbst entzündet. 9) Das Bleioxydsalz $C_{12} H_8 O_{14} + 2 Pb O + 2 Aq$ (100°), durch Fällung einer Schleimsäurelösung mit essigsaurem Bleioxyd erhalten, ist ein weisses, körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Bei 150° verliert es sein Wasser und wird zimmtbraun. Die Angabe, dass man schleimsaurem Bleioxyd einen Theil der Schleimsäure durch Ammoniak entziehen könne, fand der Verfasser nicht bestätigt. Durch Fällen des schleimsauren Ammoniaks mit basisch-essigsaurem Bleioxyd erhielt der Verfasser stets essigsäurehaltige Niederschläge, mit variirenden Mengen Bleioxyd, deren Zusammensetzung *durch die Formel:* $C_{12} H_8 O_{12} + 6 Pb O$ am nächsten ausge-

drückt wird. 10) Das Silbersalz $C_{12} H_8 O_{14} + 2 Ag O$ (100°) wurde durch Fällung von schleimsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten.

Literatur.

Autoren- und Sach-Register zu sämmtlichen neun und sechzig Bänden des Schweigger'schen Journals für Chemie und Physik (Jahrgänge 1811—1833). Bearbeitet von Dr. G. C. Wittstein. München 1848, in Commission bei Chr. Kaiser.

Chemie und Mikroskop am Krankenbette. Ein Beitrag zur medicinischen Diagnostik, mit besonderer Rücksicht auf das Bedürfniss des praktischen Arztes bearbeitet von Dr. Mark-Aurel Hoefle, prakt. Arzte und Docenten der Medicin an d. Universität Heidelberg etc. Mit Holzschnitten und 3 Steindrucktafeln. Erlangen 1848, Verlag von F. Enke.

Chemische Untersuchung der Soolen des Stein- und Kochsalzes, so wie der Mutterlaugen der K. Würtembergischen Salinen. Mit besonderer Berücksichtigung der concentrirten Mutterlauge. Von Dr. Hermann Fehling, Professor der Chemie an der K. polytechnischen Schule. Stuttgart 1847, gedruckt bei K. F. Hering & Comp.

Handbuch der Chemie, von Leopold Gmelin, Geh. Hofr. u. Professor in Heidelberg. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. 26. u. 27. Lieferung. Enthaltend IV. Band, Bogen 33—48. Heidelberg 1847, Universitäts-Buchhandlung von Karl Winter.

Chemische Untersuchungen, herausgegeben von G. J. Mulder, Prof. an der Universität zu Utrecht. Unter des Verf. Mitwirkung übersetzt von Dr. A. Völcker. Zweites Heft. Auch unter d. Titel: Untersuchungen über Proteïn, Behemöl und amorphes Chinin; von Mulder etc. Frankf. a. M. 1847, Verlag der Schmerber'schen Buchhandlung (Nachfolger: Heinrich Keller).

Grundzüge der Lehre von dem Magnetismus und der Elektricität, von Dr. G. W. Osann. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten galvanokaustischen Abbildungen. Würzburg 1847, Stahel'sche Buchhandlung.

Lehrbuch der Chemie, von E. Mitscherlich. Zweiter Band (die Metalle). Vierte Auflage. Berlin 1847, bei E. S. Mittler.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1847.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XL — XLII.

A.

Acetal, über dasselbe, Stass XL, 340.
Ackererde, Vorkommen des Kupfers und Arseniks in derselben XL, 109.
Aequivalent des Selens und der selenigen Säure, über dasselbe, Sack XLII, 329. des Titans, über dasselbe, Pierre XLII, 65.
Aequivalente, chemische, über den Zusammenhang derselben mit der Dichtigkeit der Dämpfe, Bineau XL, 34.
Aldehyd, über die Darstellung desselben, Rogers XL, 240.
Alkali, neutrales kohlensaures, Entdeckung der Gegenwart desselben in dem Bicarbonat, Cottereau XL, 191.
Alkohol, absoluter, Darstellung desselben, Casoria XL, 186. Löslichkeit des Chlornatriums in demselben, Wagner XL, 448.
Ameisensäure, über die Darstellung derselben, Rogers XL, 241.
Ameisensaures Kali und Natron, zweifach-, über dasselbe, Bineau XL, 354.
Ammoniakbildung, über dieselbe, Reichenbach XLI, 56.
Ammoniak-Nitrat, über die Zusammensetzung des bei verschiedenen Temperaturen krystallisirten, Harris XLI, 345.
Analcim, Analyse desselben, Riegel XL, 317.
Analyse der Asche des Samens und des Strohes der Flachspflanze, Rammelsberg XLI, 350. salpetersäurehaltiger Körper und Anwendung derselben auf die Schiessbaumwolle, Crum XLI, 201.
Anderson, über das Picolin XL, 124. Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Picolins XL, 481. Ueber einige Zersetzungsproducte, welche die fetten Oele mit Schwefel liefern XLII, 1.
Anilin, Verbindungen desselben mit Phosphorsäure, Nicholson XL, 116.
Antimon, Trennung desselben vom Zinn, Rose XLI, 221.
Antimonoxyd, weinsaures, über die Krystallform desselben, de la Provostaye XLI, 392.
Antimonsalze, über die Zusammensetzung derselben, Péligot XLI, 376.
Arsenige Säure, über die beiden Varietäten derselben, Bussy XLI, 340.
Arsenik, dessen Bestimmung mittelst Kupfer, v. Kobell XLI, 156. Vorkommen desselben in Eisenerzen, Mineralquellen und der Ackererde XL, 109.
Arsenik-, Kupfer- und Zinngehalt baierischer Mineralwässer, über denselben, Buchner XL, 442.

Aschenanalysen, Erdmann XLI, 89. des Flachses, Kane XLI, 434. des Orangenbaums *(Citrus Aurantium)*, Rowney und Blow XLII, 322. von rohem braunem Zucker und der Melasse, Richardson XLII, 319.
Aschoff, über Darstellung der Baldriansäure XL, 183.
Aspasiolith, über das Verhältniss desselben zu dem Cordierit, Naumann XL, 1.
Atmosphäre, über das Gewicht derselben, Marchand XLII, 449.
Atomgewicht, über dasselbe des Silbers und Kohlenstoffs, Erdmann XL, 252. des Urans, über dasselbe, Péligot XLI, 398.
Aventurin, künstlicher, über die Zusammensetzung desselben aus der Glasfabrik von Bigaglia in Venedig, Kersten XLII, 138.

B.

Baldriansäure, s. Valeriansäure.
Barral, über den Unterschied zwischen Quecksilbervergoldung und Vergoldung auf galvanischem Wege XLI, 411. Ueber die Formel des Nicotins XLI, 466.
Barreswill, über eine neue Sauerstoffverbindung des Chroms XLI, 393. Ueber Entwässerung des ersten Schwefelsäurehydrats XLII, 384.
Baumert, über die Zusammensetzung des Gentianins XLII, 458.
Becquerel, neue Anwendung der Elektrochemie zur Zersetzung von Mineralsubstanzen, besonders von Silbererzen XL, 450. Derselbe und Rodier, über die Zusammensetzung des Blutes im Scorbut XLI, 350.
Belfield-Lefévre und Léon Foucault, über ein Verfahren in der Daguerrotypie, die hellen und dunklen Partien gleich deutlich darzustellen XL, 233.
Bensch, über Darstellung der Milch- und Buttersäure XL, 423.
Berberin, über das, Fleitmann XL, 118.
Berichtigung, Kuhlmann XLII, 63.
Berzelius's *Jahresbericht*, Auszüge aus demselben XL, 242.
Bineau, über den Zusammenhang der Dichtigkeit der Dämpfe mit den chemischen Aequivalenten XL, 34. Ueber zweifach-ameisensaures Kali und Natron XL, 354.
Blanquard-Évrard, über ein neues Verfahren, photographische Bilder auf Papier zu erhalten XLI, 193.
Bleibtreu, über das Cumarin XL, 120.
Bleioxyd, molybdänsaures, über dasselbe, Brown XLII, 432. *wolframsaures*, über dasselbe, Kerndt XLII, 113.
Bley und Diesel, Zerlegungen von Harnsteinen eines Schweines und eines Pferdes XL, 183.
Blow, s. Rowney.
Blut, über dasselbe, Bonnet XLII, 413. Ueber den Gehalt desselben an kohlensaurem Alkali, Lehmann XL, 133. Ueber dessen Zusammensetzung im Scorbut, Becquerel und Rodier XLI, 350.

Boa anaconda, über die Galle derselben, Schlieper XL, 126.
Böhme, über die Bildung der Metacetonsäure und Buttersäure bei der Fäulniss von Erbsen und Linsen XLI, 278.
Bonnet, über das Blut XLII, 413.
Boracit, über das Vorkommen desselben als Gebirgsart im Steinsalzgebirge bei Stassfurth, Karsten XL, 310.
Bouis, neue Verbindungen, erhalten durch die Einwirkung des Chlors auf den Holzgeist XLII, 301. Ueber die Einwirkung des Chlors auf eine wässerige Cyanquecksilberlösung unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen XLII, 45.
Boussingault, über den Einfluss des Salzes auf die Entwickelung des Thierreiches XL, 168. Ueber eine saure Quelle von Paramo de Ruiz in Neu-Granada XL, 438. Statische Untersuchung über die Verdauung XL, 142.
Braconnot, Analyse des Kalbs- und Schafharnes XLI, 301. Ueber eine Kürbisart, genannt *ami des pauvres*, verglichen mit dem gemeinen Kürbis, und über das Vorkommen des Orlean in vielen Vegetabilien XLI, 468.
Braunkohle, Coniferenzapfen aus derselben, Göppert XLII, 59.
Braunspath, kobalthaltiger, Analyse desselben, Gibbs XLII, 458.
Brom, über dessen Verunreinigung, Poselger XLI, 220. Ueber die Einwirkung desselben auf die citronensauren Salze und die alkalischen Salze der Brenzsäuren, welche aus der Citronensäure entstehen, Cahours XLI, 59.
Bromitonsäure, über dieselbe, Cahours XLI, 76.
Bromotriconsäure, über dieselbe, Cahours XLI, 73.
Bromoxaform, über dasselbe, Cahours XLI, 66.
Bronzemünzen, Zusammensetzung einiger altgriechischen, Erdmann XL, 371.
Brown, über molybdänsaures Bleioxyd XLII, 432.
Buchner, über den Arsenik-, Kupfer- und Zinngehalt baierischer Mineralwässer XL, 442.
Bunsen und Playfair, Untersuchungen über den Process der englischen Roheisenbereitung XLII, 145. 257. 385.
Bussy, über die beiden Varietäten der arsenigen Säure XLI, 340.
Butteressigsäure, Versuche über dieselbe, Nickles XLI, 277.
Buttersäure, s. Milchsäure. Ueber die Bildung derselben bei der Fäulniss von Erbsen und Linsen, Böhme XLI, 278.

C.

Caffein und einige seiner Verbindungen, über dieselben, Nicholson XLI, 457.
Cahours, über die Schwefelverbindungen des Methyls XL, 335. Ueber die Endproducte der Einwirkung des Chlors auf die Aether der Methylreihe unter Einfluss des Sonnenlichtes XL, 425. Ueber die Ein-

wirkung des Broms auf die citronensauren Salze und die alkalischen Salze der Brenzsäuren, welche aus der Citronensäure entstehen XLI, 59. Ueber Phosphorchlorid und die von ihm abgeleiteten Körper XLI, 368.
Cailliot, über das Terpentinöl XLII, 233.
Carburete des Eisens, über dieselben, Karsten XL, 229.
Carotin, Bemerkungen über dasselbe, Zeise XL, 297.
Cassejouls, Eisenquelle von, Analyse derselben, Henry XLII, 462.
Casoria, über Darstellung des absoluten Alkohols XL, 186.
Cement, über die Mitwirkung des Kali's und Natrons bei der Bildung desselben, Kuhlmann XLII, 436.
Chlor, neue Verbindungen, erhalten durch die Einwirkung desselben auf den Holzgeist, Bouis XLII, 301. Ueber die Einwirkung desselben auf eine wässerige Cyanquecksilberlösung unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen, Bouis XLII, 45.
Chlorit, über die Zusammensetzung desselben, Hermann XL, 13.
Chlorkiesel, über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf denselben und über eine neue Verbindung des Chlors, Schwefels und Siliciums, Pierre XLI, 342. *-natrium*, über die Löslichkeit desselben in Alkohol, Wagner XL, 448. *-niobium*, über dasselbe, Hermann XL, 479. *-verbindung* des Titans, über eine neue, und einige andere Verbindungen dieses Metalles, Ebelmen XLII, 70.
Chondrodit, über die Formel desselben, Rammelsberg XL, 381. Ueber zwei neue Fundörter desselben, Hermann XL, 19.
Cholesterin, über dasselbe, Schwendler und Meissner XL, 117.
Chrom, über eine neue Sauerstoffverbindung desselben, Barreswill XLI, 393. *-chlorür*, über dasselbe, Jacquelain XLI, 348. *-säure*, Einwirkung derselben auf Fenchelöl, Hempel XL, 117.
Chrysamminsäure, über dieselbe, Mulder XLII, 250.
Citronensaure Salze und die alkalischen Salze der Brenzsäuren, welche aus der Citronensäure entstehen, über die Einwirkung des Broms auf dieselben, Cahours XLI, 59.
Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle XLII, 348.
Crum, Analyse salpetersäurehaltiger Körper und Anwendung derselben auf die Schiessbaumwolle XLI, 201.
Cocinäther, über denselben, Saint-Evre XLI, 150. *-säure*, über dieselbe, Saint-Evre XLI, 146.
Columbit von Nordamerika, über eine neue Säure in demselben, H. Rose XLI, 219.
Coniferenzapfen aus der Braunkohle, über dieselben, Göppert XLII, 59.
Connell, über die Zusammensetzung des Nemalits XL, 234.
Cordierit, über das Verhältniss desselben zu dem Aspasiolith, Naumann XL, 1.
Cottereau, über die Entdeckung der Gegenwart eines neutralen kohlensauren Alkali's in dem Bicarbonat desselben XL, 191.
Cumarin, über dasselbe, Bleibtreu XL, 120.
Cyan und *Paracyan*, über dasselbe, Delbrück XLI, 161.

Cyankalium, als Nebenproduct beim Hohofenprocesse, über dasselbe, Bunsen und Playfair XLII, 394.

Cyansäure, über Darstellung derselben, de Vry XL, 498.

Cyanquecksilberlösung, wässerige, über die Einwirkung des Chlors auf dieselbe unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen, Bouis XLII, 45.

Cyanüre, *Doppel-*, über dieselben, Monthiers XLI, 113. — und *Doppelcyanüre*, über die Producte, welche dieselben beim Erhitzen liefern, Rammelsberg XLI, 180; s. auch Doppelcyanüre.

D.

Daguerrotypie, über ein Verfahren in derselben, die hellen und dunklen Partien gleich deutlich darzustellen, Belfield-Lefévre u. Léon Foucault XL, 233.

Dämpfe, über den Zusammenhang der Dichtigkeit derselben mit den chemischen Aequivalenten, Bineau XL, 34.

Delbrück, über das Cyan und Paracyan XLI, 161.

Delesse, über ein neues Mineral, welches aus kohlensaurem Zink, Kupfer und Kalk besteht XL, 187.

Delffs, s. Blum.

Desains, über die Einwirkung des Jods auf das xanthogensaure Kali und auf einige analoge Salze der anderen Alkoholreihen XLII, 292.

Destillation, über dieselbe im Allgemeinen, Lembert XLII, 341.

Dichtigkeit der Dämpfe, über den Zusammenhang derselben mit den chemischen Aequivalenten, Bineau XL, 34.

Diesel und Wackenroder, über die Zersetzung des Jodkaliums durch Säuren XL, 422.

Disterrit, über denselben, v. Kobell XLI, 154.

Diuretica, über die Wirkung derselben, Krahmer XLI, 1.

Döpping u. Struve, Versuche über Fäulniss und Gährung XLI, 265.

Doppelcyanüre, über dieselben, Monthiers XLI, 113. Ueber Monthier's Abhandlung über dieselben XLI, 349; s. a. Cyanüre.

Doveri, über die Zusammensetzung des Thymianöles XLI, 318. Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure XLII, 194.

Dubrunfaut, über eine analytische Eigenschaft der geistigen und Milchsäure-Gährung und ihre Anwendung zur Kenntniss der Zuckerarten XLII, 418. Ueber Glucose XLII, 425.

Dumas, über die Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure XL, 179. Ueber Salpetersäurebildung XL, 192.

Dupasquier, Analyse einer neuen Mineralquelle XL, 115. Ueber ein neues Verfahren, aufgelösten doppelt-kohlensauren Kalk qualitativ und selbst annähernd quantitativ nachzuweisen XLI, 94.

Düngemittel, über die Theorie derselben, Kuhlmann XLI, 417.

E.

Ebelmen, über eine neue Chlorverbindung des Titans und einige andere Verbindungen dieses Metalles XLII, 70.
Ehlit, Analyse desselben, Rhodius XLII, 457.
Ehrenberg, über den rothen Schneefall mit Föhn im Pusterthale in Tyrol, dessen Eigenthümlichkeit und sehr merkwürdigen Anschluss an die atlantischen Staubmeteore XLII, 217.
Eigelb, über dasselbe, Kodweiss XL, 239.
Eisen, über den Arsenik- und Phosphorgehalt desselben, Schafhäutl XL, 304. Ueber die Carburete desselben, Karsten XL, 229. *-arseniat*, über dessen Gegenwart in den Mineralwässern der Pyrenäen, Lemonnier XLI, 351. *-erze*, Mineralquellen und Ackererde, Vorkommen des Kupfers und Arseniks in denselben XL, 109. *-hohöfen*, s. Hohöfen.
Elsner und Keating, über Härtung des Gipses XL, 191.
Emaïl der Porcellanvasen, Verfahren der Chinesen, dasselbe zu craqueliren, Julien XLI, 286.
Enceladit, über ein neues titanhaltiges Mineral XLII, 454.
Erdmann, Aschenanalysen XLI, 89. Ueber das Atomgewicht des Silbers und Kohlenstoffs XL, 252. Ueber die Zusammensetzung einiger altgriechischen Bronzemünzen XL, 371.

F.

Farbstoffe des Krapps, über dieselben, Schunck XLII, 13. Ueber die Einwirkung einer Mischung von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali auf dieselben, Mercer XLII, 43.
Faraday, Anwendung des Leidenfrost'schen Versuches, um Quecksilber in einem glühenden Tiegel frieren zu lassen XL, 374.
Fäulniss und Gährung, Versuche über dieselbe, Döpping u. Struve XLI, 255.
Feldfrüchte, über den Gehalt an Schwefel und Phosphor in verschiedenen derselben, Sorby XLI, 140.
Fenchelöl, s. Chromsäure.
Fettsäuren, flüchtige, Entstehung derselben Redtenbacher u. Gottlieb XL, 126.
Figuier, s. Poumarède.
Flachsasche, über die chemische Beschaffenheit derselben, Kane XLI, 434. *Flachsgegenden* Belgiens, über die Zusammensetzung gewisser Arten von Boden und Wasser einiger derselben und über die chemische Beschaffenheit der Flachsasche, Kane XLI, 434. *Flachspflanze*, über die Analyse der Asche des Samens und des Strohes, Rammelsberg XLI, 350.
Flechten, über dieselben, Knop u. Schnedermann XL, 385.
Fleitmann, über das Berberin XL, 118.

Frankland und Kolbe, über die chemische Zusammensetzung der Metacetonsäure und einiger von derselben abgeleiteter Körper XLII, 313.
Frémy, über die Hydrate XL, 355. Ueber die gallertartigen Stoffe der Vegetabilien XLII, 18. Bemerkungen über die Abhandlung von Pounarède und Figuier »über die Holzfaser« XLII, 428.
Friedrichshall, Bitterwasser von, Analyse desselben, Liebig XLII, 463.
Fritzsche, Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala XLI, 31. XLII, 275. Ders. und Struve, über die Osman-Osmiumsäure XLI, 97.
Fruchtbarkeit des Bodens, Beziehung zwischen derselben und der Salpeterbildung, Kuhlmann XLI, 289.

G.

Gährung, geistige und Milchsäure-, über eine analytische Eigenschaft derselben und ihre Anwendung zur Kenntniss der Zuckerarten, Dubrunfaut XLII, 418. Versuche über dieselbe, Döpping u. Struve XLI, 255.
Galle, über Darstellung und die Bestandtheile der in derselben enthaltenen krystallisirten Natronverbindung, Platner XL, 129. Wirkung des Zuckers auf dieselbe XL, 118.
Gallenfarbstoff, s. Gallensteine.
Gallensteine u. Gallenfarbstoff, chemische Versuche über dieselben, Hein XL, 47.
Gallertartige Stoffe der Vegetabilien, über dieselben, Frémy XLII, 18.
Gallussäure, über die Umwandlung der Gerbsäure in dieselbe, Wetherill XLII, 247.
Galvanischer Strom, weitere Untersuchung des schwarzen Niederschlags, welcher sich an der Anode bei Zersetzung des Kupfervitriols durch denselben bildet, Maximilian v. Leuchtenberg XLI, 222. *Galvanische* Vergoldung, Beiträge zu derselben, Max. v. Leuchtenberg XLI, 235.
Gentianin, über die Zusammensetzung desselben, Baumert XLII, 458.
Gerbsäure, über die Umwandlung derselben in Gallussäure, Wetherill XLII, 247.
Gibbsit, über die Zusammensetzung desselben, Hermann XL, 32.
Gichtgase, Anwendung derselben zu technischen Zwecken, Bunsen und Playfair XLII, 357.
Gips, über die Härtung desselben, Elsner u. Keating XL, 191.
Glas, Analyse eines böhmischen, wie man es in den Verbrennungsröhren zu der organischen Analyse findet, Rowney XLI, 189.
Glasson, über die Zusammensetzung der Wallnussasche XLI, 91. Ueber das Theobromin XLI, 92.
Glucose, über dieselbe, Dubrunfaut XLII, 425.
Glycerin, aus Ricinusöl dargestellt, Rochleder XL, 189.

Glycocoll, s. Leimzucker.
Glycyrrhizin, über dasselbe, Lade XL, 121.
Göppert, vermischte Notizen XLII, 56.
Gottlieb, s. Redtenbacher.
Gregory, über die Darstellung der Hippursäure XLII, 40.
Guss- und Stabeisen, über die Zusammensetzung derselben, Svanberg XL, 232.

H.

Hagen, über die Schleimsäure und ihre Salze XLII, 470.
Hallein, Analyse der Salzsoole daselbst, Kussin XLII, 464.
Hamel, colossale magneto-elektrische Maschine zum Versilbern und Vergolden XLI, 244.
Harmalin, über dasselbe, Fritzsche XLI, 38.
Harmin und *Harminsalze*, über dieselben, Fritzsche XLII, 275.
Harn, einige Bemerkungen über den Extractivstoff desselben und über die Ausscheidung von Schwefel und Phosphor durch die Nieren im unoxydirten Zustande, Ronalds XLI, 185. *-bereitung*, über die physiologische Bedeutung derselben und die Wirkung der Diuretica, Krahmer XLI, 1. *-röhrenstein* eines Ochsen, Analyse desselben, Lassaigne XL, 251. *-säure*, quantitat. Bestimmung derselben, Heintz XL, 319. *-steine* eines Schweines und Pferdes, Zerlegung derselben, Bley und Diesel XL, 183. *-stoff*, über die quantitative Bestimmung desselben, Heintz XLII, 401. *-stoff*, neue Zersetzungsproducte desselben, Wiedemann XLII, 255. *-stoff*, Rechtfertigung der Methode, denselben aus der Quantität des aus ihm erzeugten Ammoniaks quantitativ zu bestimmen, Heintz XLI. 282.
Harris, über die Zusammensetzung des bei verschiedenen Temperaturen krystallisirten Ammoniak-Nitrates XLI, 345.
Hecker, s. Schmidt.
Herapath, über natürliche schwefelsaure Thonerde XL, 234.
Herbivoren, über den Einfluss der fetten, in den Pflanzen abgeschiedenen Substanzen auf die Mästung derselben, Payen XLII, 22.
Hein, chemische Versuche über Gallensteine und Gallenfarbstoff XL, 47.
Heintz, über quantitative Bestimmung der Harnsäure XL, 319. Rechtfertigung der Methode, den Harnstoff aus der Quantität des aus ihm erzeugten Ammoniaks quantitativ zu bestimmen XLI, 282. (H.'s Rechtfertigung, Erwiederung auf dieselbe, Krahmer XLI, 414.) Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffes XLII, 401. Ueber die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure und überhaupt der feuerbeständigen Bestandtheile in den organischen Körpern XLII, 139.
Hempel, über die Einwirkung der Chromsäure auf Fenchelöl XL, 117. Ueber Destillation des zimmtsauren Kupferoxydes XL, 253.
Hermann, Untersuchungen russischer Mineralien XL, 7. Untersuchungen über das Ilmenium XL, 457. Bemerkungen zu H. Rose's Urtheil über das Ilmenium XLII, 129.

Hess, über Behandlung des Platinerzes XL, 498.
Hippursäure, über die Darstellung derselben, Gregory XLII, 40.
Hittoch, über die Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins XLII, 469.
Hohöfen, Eisen-, Theorie der mit Steinkohlen und erhitzter Luft betriebenen, Bunsen und Playfair XLII, 257. *-gase*, kritische Bemerkungen über die bei der Analyse derselben in Anwendung gebrachten Methoden, Bunsen und Playfair XLII, 146.
Holzfaser, über dieselbe und einige mit derselben isomere Producte: Papyrin, Pektin u. s. w., Pounarède und Figuier XLII, 25.
Holzgeist, neue Verbindungen, erhalten durch die Einwirkung des Chlors auf denselben, Bouis XLII, 301.
Hornblende von Kimito, über dieselbe, Moberg XLII, 454.
Horsford, über den Leimzucker XL, 235.
Hydrargillit, über die Zusammensetzung desselben, Hermann XL, 11. Von Villa ricca in Brasilien, über denselben, v. Kobell XLI, 152.
Hydrate, über dieselben, Frémy XL, 355.

I (J).

Jacquelain, über das Chromchlorür XLI, 348. Ueber die Schwefelsäuren XLII, 338.
Jamieson, neue Bildungsweise des metaphosphorsauren Natrons XL, 255.
Ilmenium, über das Atomgewicht desselben, Hermann XL, 461. Bemerkungen zu H. Rose's Urtheil über dasselbe, Hermann XLII, 129. Untersuchungen über dasselbe, Hermann XL, 457. *-oxyd*, über dasselbe, Hermann XL, 462. *-säure*, Vorkommen und Darstellung derselben, Hermann XL, 457. S. Uranotantal. *-saure Salze*, über dieselben, Hermann XL, 473.
Jod, über eine vortheilhafte Methode, dasselbe selbst aus den verdünntesten Lösungen zu gewinnen, Persoz XLII, 346. Ueber die Einwirkung desselben auf das Kali-Methyloxyd-Sulphocarbonat, nebst Bemerkungen über das ölartige Product, welches man bei der Bereitung des xanthogensauren Kupferoxyduls erhält, Zeise XL, 292. Ueber die Einwirkung desselben auf das xanthogensaure Kali und auf einige analoge Salze der anderen Alkoholreihen, Desains XLII, 292. Verunreinigung desselben, Meyer XLII, 256.
Jodkalium, über dasselbe XL, 249. Ueber die Zersetzung desselben durch Säuren, Diesel und Wackenroder XL, 422.
Iridiumchlorid, über dessen Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyde, Claus XLII, 348.
Isowolframsäure, s. wolframsaure Salze.
Julien, über chinesische Metallurgie XLI, 284. Verfahren der Chinesen, um das Email der Porcellanvasen zu craqueliren XLI, 286.

K.

Kalbs- u. Schafharn, Analyse derselben, Braconnot XLI, 391.

Kali, zweifach-chromsaures, Verhalten desselben zu Quecksilberchlorid, Millon XL, 220. K. und Natron, über die Mitwirkung derselben bei der Bildung des hydraulischen Kalkes, des Cementes und im Allgemeinen der auf nassem Wege entstandenen Mineralien, Kuhlmann XLII, 436.

Kalk, doppelt-kohlensaurer, über ein neues Verfahren, denselben in dem Trinkwasser qualitativ und selbst annähernd quantitativ nachzuweisen, Dupasquier XLI, 94. *hydraulischer*, über die Mitwirkung des Kali's und Natrons bei der Bildung desselben, Kuhlmann XLII, 436.

Kane, über die Zusammensetzung gewisser Arten von Boden und Wasser einiger Flachsgegenden Belgiens und über die chemische Beschaffenheit der Flachsasche XLI, 434.

Karsten, über die Carburete des Eisens XL, 229. Ueber die Steinsalzablagerung bei Stassfurth und über das Vorkommen des Boracits als Gebirgsart im dortigen Steinsalzgebirge XL, 310.

Kartoffeln, über die Aufbewahrung derselben, Göppert XLII, 58.

Kayser, über Schiesspulver und Schiessbaumwolle, Lit. XL, 256.

Keating, s. Elsner.

Kerckhoff, über die Einwirkung von Kali auf Pyroxylin XL, 264. Ders. und Reuter, über die Schiessbaumwolle XL, 262.

Kerndt, über die Krystallform des wolframsauren Ammoniaks XLI, 190. Ueber die Krystallform und chemische Zusammensetzung der natürlichen und künstlichen Verbindungen des Wolframs XLII, 81.

Kersten, über die Zusammensetzung des künstlichen Aventurins aus der Glasfabrik von Bigaglia in Venedig XLII, 138.

Kieselsäure, über die Eigenschaften derselben, Doveri XLII, 194.

Knop, Beobachtungen über die Krystallbildung XL, 90. XLI, 81. Ders. und Schnedermann, über die Flechten XL, 385.

Kobalt, Barreswill's Trennungsmethode desselben vom Mangan, Strecker XL, 504. Ueber die Trennung desselben vom Nickel, Rose XLII, 136.

Kobell, v., mineralogisch-chemische Abhandlungen XLI, 152.

Kochsalz, über den Einfluss desselben auf die Entwickelung des Thierreiches, Boussingault XL, 168. *-haltige Quellen* von Astros, Analyse derselben, Landerer XLII, 463. S. auch Chlornatrium.

Königsbrunnen von Bath, Analyse desselben, Muck und Galloway XLII, 467.

Kölliker, s. Löwig.

Kodweiss, über das Eigelb XL, 239.

Kohlenbildung, künstliche, auf nassem Wege, über dieselbe, Göppert XLII, 56.

Kohlenstoff, über das Atomgewicht desselben, Erdmann XL, 252.

Kohlensäure, über eine neue Methode, schweflige Säure von derselben zu trennen und letztere in einem Gasgemenge nachzuweisen, Persoz XLI, 287.

Kokosnussbutter, über die fetten Säuren derselben, Saint-Èvre XLI, 140.

Kolbe, über Bildung der Salpetersäure bei eudiometrischen Bestimmungen XL, 123. Beobachtungen über die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs, wenn derselbe mit Hülfe einer elektrischen Säule entwickelt wird XLI, 137. Ueber die Zersetzung der Valeriansäure durch den galvanischen Strom XLII, 311. S. auch Frankland.

Kopp, über den Tolubalsam XLI, 326.

Kostreinitz, Mineralquelle zu, Analyse derselben, Hruschauer XLII, 466.

Krapp, über denselben, Schiel XL, 237. Ueber die Farbstoffe desselben, Schunck XLII, 13.

Krahmer, über die physiologische Bedeutung der Harnbereitung und die Wirkung der Diuretica XLI, 1. Erwiederung auf Heintz's Rechtfertigung XLI, 414.

Kreatin aus Muskelfleisch, über die Identität desselben mit einem Bestandtheile des Pettenkofer'schen Körpers aus dem menschlichen Harne, Schlossberger XL, 495. K. und Kreatinin, Bestandtheile des menschlichen Harnes, über dieselben, Liebig XL, 288.

Krystallbildung, Beobachtungen über dieselbe, Knop XL, 90. XLI, 81.

Kudernatsch, über die Bestimmung des Kohlegehalts im Roheisen XL, 499.

Kuhlmann, über die Theorie der Düngemittel XLI, 417. Ueber die Beziehung zwischen der Salpeterbildung und der Fruchtbarkeit des Bodens XLI, 289. Eine Berichtigung XLII, 63. Ueber die Mitwirkung des Kali's und Natrons bei der Bildung des hydraulischen Kalkes, des Cementes und im Allgemeinen der auf nassem Wege entstandenen Mineralarten XLII, 436.

Kürbisart, über eine, genannt *ami des pauvres*, verglichen mit dem gemeinen Kürbis und über das Vorkommen des Orlean in vielen Vegetabilien, Braconnot XLI, 468.

Kupfer, Bestimmung des Arseniks durch dasselbe, v. Kobell XLI, 156. K. u. Arsenik, Vorkommen derselben in Eisenerzen, Mineralquellen und der Ackererde XL, 109. - und *Zinngehalt* baierischer Mineralwässer, Buchner XL, 442. *-mineral*, über ein neues, Connel XLII, 453. *-oxyd, zimmtsaures*, über Destillation desselben, Hempel XL, 253. *-vitriol*, weitere Untersuchung des schwarzen Niederschlags, welcher sich an der Anode bei Zersetzung desselben durch den galvanischen Strom bildet, Max. v. Leuchtenberg XLI, 222.

L.

Lactucarium, über dasselbe, Lenoir XL, 124.

Lade, über das Glycyrrhizin XL, 121.

Lassaigne, Analyse eines Harnröhrensteines eines Ochsen XL, 251.
Laurent, über die stickstoffhaltigen Verbindungen XL, 65. Ueber die Silicate XL, 374. Ueber die Zusammensetzung der organischen stickstoffhaltigen Substanzen XL, 400. Ueber die wolframsauren Salze XLII, 116. Ders. und Delbos, über die Nitrobichlor-Phensäure XL, 382.
Leconte, über die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die Sauerstoffsäuren XLII, 379.
Leidenfrost'scher Versuch, Anwendung desselben, Quecksilber in einem glühenden Tiegel gefrieren zu lassen, Faraday XL, 374.
Leimzucker, über denselben, Horsford XL, 235.
Lefort, über das kohlensaure und das reine Zinkoxyd XLI, 126.
Lehmann, über den Gehalt des Blutes an kohlensaurem Alkali XL, 133. Ueber die saure Reaction des Magensaftes XL, 137.
Lembert, über die Reinigung der Schwefelsäure und über Destillation im Allgemeinen XLII, 341.
Lemonnier, über die Gegenwart des Eisenarseniats in den Mineralwässern der Pyrenäen XLI, 351.
Lenoir, über das Lactucarium XL, 124.
Lesbos, über die Amide des Naphtalidams XLII, 244.
Leuchtenberg, Maximilian, Herzog von, weitere Untersuchung des schwarzen Niederschlags, welcher sich an der Anode bei Zersetzung des Kupfervitriols durch den galvanischen Strom bildet XLI, 222. Beiträge zur galvanischen Vergoldung XLI, 235.
Liebensteiner Mineralwasser, Analyse desselben, Liebig XLII, 462.
Liebig, über Kreatin und Kreatinin, Bestandtheile des menschlichen Harnes XL, 288. Untersuchungen aus der Thierchemie XL, 348. Ueber die Darstellung des Mellonkaliums XL, 497.
Löwig und Kölliker, Brief von denselben an Schmidt XL, 57.

M.

Mästung der Herbivoren, über den Einfluss der fetten, in den Pflanzen abgeschiedenen Substanzen auf dieselbe, Payen XLII, 22.
Maddrell, über die Metaphosphate XLI, 126.
Magensaft, über die saure Reaction desselben, Lehmann XL, 137.
Magnesia, über die Bestimmung derselben durch phosphorsaures Natron und die der Phosphorsäure durch Magnesia, Weber XLII, 206.
Mannit, über das Vorkommen desselben in Queckenwurzeln, Völcker XL, 254.
Marchand, über die Zusammensetzung des Gesteins des Oelbergs bei Jerusalem XL, 192. Ueber die Wirkung des Zuckers auf die Zähne XL, 371. Ueber das Gewicht der Atmosphäre XLII, 449.
Maschine, magneto-elektrische, zum Versilbern und Vergolden, Hamel XLI, 244.
Maumené, über das Verhalten der Metalle zur Schwefelsäure XL, 104.

Maximilian, Herzog von Leuchtenberg, s. Leuchtenberg.
Mayet, über Anwendung des kaustischen Kali's zur Unterscheidung der verschiedenen Arten von Stärke, und Bestimmung des Verhältnisses in den Gemischen derselben XL, 435.
Meissner, s. Schwendler.
Melasse, Aschenanalysen derselben, Richardson XLII, 319.
Mellonkalium, über die Darstellung desselben, Liebig XL, 497.
Mercer, über die Einwirkung einer Mischung von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali auf Farbstoffe XLII, 43.
Mesittinspath, Analyse desselben, Gibbs XLII, 458.
Mesotyp, Analyse desselben, Riegel XL, 317.
Metacetonsäure, über die chemische Zusammensetzung derselben und einiger davon abgeleiteter Körper, Frankland u. Kolbe XLII, 313. M. u. Buttersäure, über die Bildung derselben bei der Fäulniss von Erbsen und Linsen, Böhme XLI, 278.
Metalle, über das Verhalten derselben zur Schwefelsäure, Maumé XL, 104.
Metallurgie, chinesische, Julien XLI, 282.
Metaphosphate, über dieselben, Maddrell XLI, 126.
Meteoreisen, Analyse desselben, Silliman und Hunt XLII, 458. Ueber das Braunauer und Seeläsgen'sche XLII, 428.
Meteorsteinfall, über einen dergleichen, Göppert XLII, 59.
Methyl, über die Schwefelverbindungen desselben, Cahours XL, 335. *-oxyd-Sulphocarbonat*, über das specifische Gewicht desselben, Zeise XL, 503. *-reihe*, über die Endproducte der Einwirkung des Chlors auf die Aether derselben unter Einfluss des Sonnenlichtes, Cahours XL, 425.
Meyer, über Verunreinigung des Jods XLII, 256.
Milchsäure und Buttersäure, Darstellung derselben, Bensch XL, 423.
Millon, über die Quecksilbersalze XL, 211. Ueber eigenthümliche Verwandtschaftsäusserungen XL, 362. Ueber die Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks XL, 369.
Mineral, über ein neues, welches aus kohlensaurem Zink, Kupfer und Kalk besteht, Delesse XL, 187.
Mineralanalysen XLII, 451. 458.
Mineralbruch, über die geognostische Beschaffenheit desselben an der Schischimskaja Gora und über die dort vorkommenden Mineralien, Hermann XL, 7.
Mineralien, Untersuchungen russischer, Hermann XL, 7. Auf nassem Wege entstandene, über die Mitwirkung des Kali's und Natrons bei der Bildung derselben, Kuhlmann XLII, 436.
Mineralogisch-chemische Abhandlungen, v. Kobell XLI, 152.
Mineralquelle, Analyse einer neuen, Dupasquier XL, 115. Analyse der Therme von Vogtsburg am Kaiserstuhl, Schill XLII, 468. *-quelle* bei Mühlhausen, Analyse derselben, Gräger XLII, 466. Ueber eine saure Quelle von Paramo de Ruiz in Neu-Granada, Boussingault XL, 438. *-quellen* und Ackererde, Vorkommen des Kupfers und Ar-

seniks in denselben XL, 109. *-salzlaugen*, neue Anwendung der Elektrochemie zur Zerlegung derselben, besonders von Silbersalz, Becquerel XL, 459. *-systeme*, über ein Missverständniss in Betreff der sogenannten gemischten, Naumann XL, 321. *-wässer*, hessische, über Arsenik-, Kupfer- und Zinngehalt derselben, Buchner XL, 462. *-wässer* in den Pyrenäen, Gegenwart des Eisenarseniats in denselben, Lemonnier XLI, 351. *-wasseranalysen* XLII, 461.
Mofette di S. Quirico, Analyse des Wassers derselben XLII, 466.
Monazit, über die Zusammensetzung desselben, Hermann XL, 21.
Monazitoid, ein neues Mineral, über dasselbe, Hermann XL, 21.
Monthiers, über die Doppelcyanüre XLI, 113.
Molybdän-Sesquioxyd, über die Bildung desselben, v. Kobell XLI, 138.
Molybdänsaures Bleioxyd, über dasselbe, Brown XLII, 432.
Mulder, über das Protein XL, 290. Ueber die Chrysamminsäure XLII, 250.
Muspratt, über die schwefligsauren Salze XLI, 211.
Mutterlauge der Salinen zu Sassendorf und Pyrmont, Analysen derselben XLII, 464.

N.

Namur, Aschenanalyse der Blätter der weissen Rübe XL, 123.
Naphtalidam, über die Amide desselben, Lesbos XLII, 244.
Natrolith, Analyse desselben, Riegel XL, 317.
Natron, metaphosphorsaures, neue Bildungsweise desselben, Jamieson XL, 255.
Naumann, C. F., über das Verhältniss des Aspasioliths zu dem Cordierit XL, 1. Ueber ein Missverständniss in Betreff der sogenannten gemischten Mineralsysteme XL, 321.
Nemalit, über die Zusammensetzung desselben, Connel XL, 234.
Nendtvich, Ungarns Steinkohlen in chemisch-technischer Beziehung XLI, 8. XLII, 365.
Nicholson, Verbindungen der Phosphorsäure mit Anilin XL, 116. Ueber das Caffein und einige seiner Verbindungen XLI, 457.
Nickel, über die Trennung desselben vom Kobalt, Rose XLII, 136. *-arsenikglanz*, Analyse desselben, Wackenroder XL, 318. *-haltige Hüttenproducte*, Analyse einiger derselben, Wille XLII, 189. - und Argentan, über dieselben XL, 246.
Nickles, Versuche über Butteressigsäure XLI, 277.
Nicotin, Darstellung und quantitative Bestimmung desselben, Schloesing XL, 184. Ueber dessen Formel, Barral XLI, 466.
Nieren, über die Ausscheidung von Schwefel und Phosphor im unoxydirten Zustande durch dieselben, Ronalds XLI, 185.
Niobium, über das Atomgewicht desselben, Hermann XL, 478.
Nitrobichlor-Phensäure, über dieselbe, Laurent u. Delbos XL, 382.

Nitritlösungen, über das Verhalten einiger Superoxyde, des Ozons, Chlors und Broms zu denselben, Schönbein XLI, 227.

O.

Oele, fette, über einige Zersetzungsproducte, welche dieselben mit Schwefel liefern, Anderson XLII, 1.
Oelberg bei Jerusalem, Zusammensetzung des Gesteins desselben, Marchand XL, 192.
Orangenbaum, Analyse der Asche desselben, Rowney u. Blow XLII, 323.
Organische Körper, über die quantitative Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile in denselben und namentlich der Phosphorsäure, Heintz XLII, 139.
Organische Substanzen, über ein neues Verfahren, den Stickstoff in denselben zu bestimmen, Péligot XLI, 122.
Orlean, über das Vorkommen desselben in vielen Vegetabilien, Braconnot XLI, 468.
Osman-Osmiumsäure, über dieselbe, Fritzsche u. Struve XLI, 97.
Osmelith, Analyse desselben, Riegel XL, 317.
Osmium, über die Verbindungen desselben, Claus XLII, 361.
Oxydirende Wirkung des Sauerstoffs, wenn derselbe mit Hülfe einer elektrischen Säule entwickelt wird, Beobachtungen über dieselbe, Kolbe XLI, 137.
Ozon, über dasselbe XL, 242. Ueber ein neues Reagens für dasselbe, Schönbein XLII, 383.

P.

Pagenstecher, Auffindung eines Sodagehaltes in der rohen Pottasche XLII, 137.
Palmin, s. Palminsäure.
Palminsäure, über dieselbe, Playfair XL, 173. *-äther*, s. Palminsäure.
Palmitinsäure, s. Palmitonsäure.
Palmitonsäure, über dieselbe, Schwarz XL, 127.
Papyrin, s. Holzfaser.
Paracyan, s. Cyan.
Parawolframsäure, s. wolframsaure Salze.
Parrett, über eine neue Pflanzenbase in der Schiessbaumwolle XLI, 208.
Payen, über den Einfluss der fetten, in den Pflanzen abgeschiedenen Substanzen auf die Mästung der Herbivoren XLII, 22.
Peganum Harmala, Untersuchungen üb. d. Samen desselben, Fritzsche XLI, 31. XLII, 275.
Pegmin und *Pyropin*, über dieselben, Thomson XL, 63.

Pektin, über dasselbe, Soubeiran XLI, 309.
Péligot, über ein neues Verfahren, Stickstoff in den organischen Substanzen zu bestimmen XLI, 122. Ueber die Zusammensetzung der Antimonsalze XLI, 376. Ueber das Atomgewicht des Urans XLI, 398.
Pelouze, über Fabrication der Zündhütchen mittelst Schiessbaumwolle XL, 208. Ueber die Schiessbaumwolle als Nahrungsmittel XL, 210. Ueber eine neue Methode, die Menge der salpetersauren Salze und besonders des Salpeters zu bestimmen XL, 324.
Persoz, über eine neue Methode, schweflige Säure von Kohlensäure zu trennen und erstere in einem Gasgemenge nachzuweisen XLI, 287. Ueber die pyrophosphorsauren Doppelsalze XLI, 353. Beobachtungen über einige Thatsachen in Betreff der Vegetation XLI, 454. Ueber eine vortheilhafte Methode, Jod selbst aus den verdünntesten Lösungen zu gewinnen XLII, 346.
Pflanzen, über den Thonerdegehalt derselben, Fürst Salm-Horstmar XL, 303. Ueber die Vertheilung der unorganischen Stoffe in den einzelnen Theilen derselben, Rammelsberg XLI, 84. *-aschen*, Thonerdegehalt derselben, Wittstein XL, 254. *-base*, über eine neue in der Schiessbaumwolle, Parrett XLI, 208.
Phosphor, Ausscheidung desselben durch die Nieren im unoxydirten Zustande, Ronalds XLI, 185. Ueber ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung desselben, Räwsky XLI, 365. *-chlorid*, über dasselbe und die von ihm abgeleiteten Körper, Cahours XLI, 368. *-gehalt* verschiedener Feldfrüchte, über denselben, Sorby XLI, 140. *-rochalcit*, Ehlit und ein natürliches Bleioxyd-Chlorblei, Analysen derselben, Rhodius XLII, 457. *-oxychlorür*, über dasselbe, Wurtz XLII, 209. *-säure*, über die Bestimmung derselben durch Magnesia, Weber XLII, 206. *-säure*, über die Bestimmung derselben in den organischen Körpern, Heintz XLII, 139. *-säure*, Verbindungen derselben mit Anilin, Nicholson XL, 116. *-saures Eisenoxyd*, Manganoxydul und Natron, über ein neues Mineral, aus denselben bestehend, Damour XLII, 452.
Photographische Bilder auf Papier, über ein neues Verfahren, dieselben zu erhalten, Blanquard-Évrard XLI, 193.
Pierre, über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Chlorkiesel und eine neue Verbindung des Chlors, Schwefels und Siliciums XLI, 342. Ueber das Aequivalent des Titans XLII, 65.
Picolin, über dasselbe, Anderson XL, 124. Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften desselben, Anderson XL, 481.
Platin, über die Bildung einer blauen Oxydationsstufe desselben, Hittoch XLII, 469. *-erz*, Behandlung desselben, Hess XL, 498. *-metalle*, Beiträge zur Chemie derselben, Claus XLII, 348. *-verbindungen*, über dieselben, Claus XLII, 363.
Platner, über die Darstellung und die Bestandtheile der in der Galle enthaltenen krystallisirten Natronverbindung XL, 129.
Playfair, über die Palminsäure XL, 173. S. auch Bunsen.
Plessy, über eine neue Reihe von Schwefelsäuren XLI, 329.

Polywolframsäure, s. wolframsaure Salze.

Poselger, über die Verunreinigung des Broms XLI, 220.

Pottasche, Auffindung eines Sodagehaltes in derselben, Pagenstecher XLII, 137.

Poumarède u. Figuier, über die Holzfaser und über einige mit derselben isomere Producte: Papyrin, Pektin u. s. w. XLII, 25.

Prehnit, Analyse desselben, Riegel XL, 317.

Protein, über dasselbe, Mulder XL, 299. Zur Geschichte desselben XL, 60.

Provostaye, de la, über die Krystallform des weinsauren Antimonoxydes XLI, 392.

Pyrmont, Analyse der Mutterlauge der Saline daselbst, Hugi XLII, 464.

Pyrophosphorsaure Doppelsalze, über dieselben, Persoz XLI, 353.

Pyropin, s. Pegmin.

Pyroxylin, s. Schiessbaumwolle.

Q.

Quantitative Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile in den organischen Körpern, über dieselbe und namentlich über die Bestimmung der Phosphorsäure in denselben, Heintz XLII, 139.

Queckstlberchlorid, über dasselbe mit Jod, Millon XL, 221. *-oxyd*, über dasselbe mit Ammoniakverbindungen, Millon XL, 221. *-oxyd, chromsaures*, Millon XL, 214. *-, jodsaures*, Millon XL, 215. -, *kohlensaures*, Millon XL, 215. -, *essigsaures*, Millon XL, 216. *-oxydsalze, salpetersaure*, Millon XL, 211. *-salze*, über dieselben, Millon XL, 211. *-vergoldung*, über den Unterschied zwischen derselben und der Vergoldung auf galvanischem Wege, Barral XLI, 411.

Quellen, s. Mineralquellen.

R.

Räwsky, über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Phosphors XLI, 365.

Rammelsberg, über die Formel des Chondrodits XL, 381. Ueber die Vertheilung der unorganischen Stoffe in den einzelnen Theilen der Pflanzen XLI, 84. Ueber die Producte, welche die Cyanüre und Doppelcyanüre beim Erhitzen liefern XLI, 180. Ueber die Analyse der Asche des Samens und des Strohes der Flachspflanze XLI, 350.

Redtenbacher und Gottlieb, über Entstehung der flüchtigen Fettsäuren XL, 126.

Reichenbach, über die Ammoniakbildung XLI, 56.

Reuter, s. Kerckhoff.

[redacted]. Glycerin aus demselben. Rochleder XL, 122.
Richardson, Aschenanalysen von rohem braunem Zucker und der Melasse XLII, 388.
Riegel, Zusammensetzung einiger Zeolithe XL, 317.
[redacted], Mineralquelle, Analyse derselben XLII, 495.
Rodier, s. Becquerel.
Rochleder, über Glycerin aus Bittermandelöl XL, 122.
Rogers, über die Darstellung des Aldehyds XL, 249. Ueber die Darstellung der Anissäure XL, 241.
Rohrbach, über die Bestimmung des Kohlegehaltes desselben, Kudernatsch XL, 488. -Darstellung, englische, über den Process derselben, Bunsen u. Playfair XLII, 145. 257. 336.
Ronalds, einige Bemerkungen über den Extractivstoff und über die Ausscheidung von Schwefel und Phosphor durch die Nieren im unoxydirten Zustande XLI, 195.
Rose, H., über das Verhalten des metallischen Zinks gegen Quecksilberauflösungen XL, 388. Ueber eine neue Säure im Columbit von Nordamerika XLI, 229. Ueber Uranotantal u. Ilmensäure XLI, 230. Trennung des Zinns vom Antimon XLI, 231. Ueber die Trennung des Kobalts vom Nickel XLII, 136. Ueber die Zusammensetzung des Ytterotantals von Ytterby in Schweden und über die Natur der in demselben enthaltenen metallischen Säure XLII, 143. Einige Bemerkungen über das spec. Gewicht des Samarskits XLII, 252.
Rowney, Analyse eines böhmischen Glases, wie man es in den Verbrennungsröhren zu der organischen Analyse findet XLI, 189. R. und Blow, Aschenanalysen des Orangenbaumes *(Citrus Aurantium)* XLII, 323.
Rübe, weisse, Aschenanalyse der Blätter derselben, Namur XL, 123.
Ruthentumverbindungen, über dieselben, Claus XLII, 364.

S.

Sack, über das Aequivalent des Selens und der selenigen Säure XLII, 329.
Saint-Évre, über die fetten Säuren der Kokosnussbutter XLI, 144.
Salm-Horstmar, Fürst zu, über Thonerdegehalt der Pflanzen XL, 303.
Salmiakerzeugung als Nebenproduct beim Hohofenprocesse, über dieselbe, Bunsen u. Playfair XLII, 390.
Salpeterbildung, über die Beziehung zwischen derselben und der Fruchtbarkeit des Bodens, Kuhlmann XLI, 289.
Salpetersäure, Bildung derselben bei eudiometrischen Bestimmungen, Kolbe XL, 123. *-bildung*, über dieselbe, Dumas XL, 192. *-haltige Körper*, Analyse derselben und Anwendung des Verfahrens auf die Schiessbaumwolle, Crum XLI, 201.

Salpetersaure Salze, eine neue Methode, die Menge derselben und besonders des Salpeters zu bestimmen, Pelouze XL, 324.

Salpetrigsaures Ammoniak, über Zersetzung desselben, Millon XL, 369.

Salze, arseniksaure, über dieselben XL, 247. -, *wolframsaure*, über dieselben, Laurent XLII, 116.

Salzsoole zu Hallein, Analyse derselben, Kussin XLII, 464.

Samarskit, einige Bemerkungen über das specif. Gewicht desselben, Rose XLII, 252. Ueber denselben, Rose XLI, 220.

Sauerstoff, Beobachtungen über die oxydirende Wirkung desselben, wenn derselbe mit Hülfe einer elektrischen Säule entwickelt wird, Kolbe XLI, 137.

Sauerstoffsäuren, über die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf dieselben, Leconte XLII, 379.

Säuren, fette, der Kokosnussbutter, über dieselben, Saint-Èvre XLI, 144.

Selen und selenige Säure, über das Aequivalent derselben, Sack XLII, 329.

Selenige Säure, s. Selen.

Selenmercaptan, über dasselbe, Siemens XL, 503.

Schafhäutl, über den Arsenik- und Phosphorgehalt des Eisens XL, 304.

Scheerer, über das Atomgewicht der Talkerde XL, 370.

Schiel, über den Krapp XL, 237.

Schiessbaumwolle, über dieselbe XL, 193. Ueber dieselbe, v. Kerckhoff und Reuter XL, 262. Ueber dieselbe XL, 413. Analyse derselben, Crum XLI, 201. Schmidt u. Hecker XL, 257. *S.* als Nahrungsmittel, Pelouze XL, 210. Ueber eine neue Pflanzenbase in derselben, Parrett XLI, 208. Einwirkung von Kali auf dieselbe, v. Kerckhoff XL, 284.

Schleimsäure und ihre Salze, über dieselben, Hagen XLII, 470.

Schlieper, über die Galle einer *Boa anaconda* XL, 126.

Schloesing, über Darstellung und quantitative Bestimmung des Nicotins XL, 184.

Schlossberger, über die Identität des Kreatins aus Muskelfleisch mit einem Bestandtheil des Pettenkofer'schen Körpers aus dem menschlichen Harne XL, 495.

Schmidt, Brief von Löwig und Kölliker an denselben XL, 57.

Schmidt, E., und Hecker, Analyse der explodirenden Baumwolle XL, 257. Ueber die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle XL, 204.

Schnedermann, s. Knop.

Schneefall, rother, mit Föhn im Pusterthale, über denselben und dessen Eigenthümlichkeit und sehr merkwürdigen Anschluss an die atlantischen Staubmeteore, Ehrenberg XLII, 217.

Schönbein, chemische Mittheilungen XLI, 225. Ueber ein neues Reagens *für Ozon XLII*, 383.

Schenck, über die Farbstoffe des Krapps XLII, 13.
Schwarz, über die Pektinsäure XL, 127.
Schwarzenberg, über die Verbindung des Wismuthoxydes, Kali's und der Weinsäure XLI, 358.
Schwendler u. Meissner, über Cholesterin XL, 117.
Schwefel, über einige Zersetzungsprodukte, welche die fetten Oele mit demselben liefern, **Anderson** XLII, 1. S. u. *Phosphor*, Ausscheidung desselben durch die Nieren im unoxydirten Zustande, **Ronalds** XLI, 358. S.- u. *Phosphorgehalt* verschiedener Feldfrüchte, über denselben, **Sorby** XLI, 140. *-phosphorsäure* und das Phosphoroxychlorür, über denselben, **Wurtz** XLII, 200.
Schwefelsäure, über die Reinigung derselben und über Destillation in Allgemeinen, **Lembert** XLII, 341. Ueber die Umwandlung des Schwefelwasserstoffs in dieselbe, **Dumas** XL, 179. *-hydrat, erstes*, über Entwässerung desselben, **Barreswill** XLII, 384.
Schwefelsäuren, über dieselben, **Jacquelain** XLII, 338. Ueber eine neue Reihe derselben, **Plessy** XLI, 339.
Schwefelwasserstoff, über dessen Einwirkung auf Chlorkiesel und über eine neue Verbindung des Chlors, Schwefels und Siliciums, **Pierre** XLI, 342. Ueber die Umwandlung desselben in Schwefelsäure, **Dumas** XL, 179.
Schweflige Säure in einem Gasgemenge nachzuweisen, **Persoz** XLI, 287.
Schwefligsaure Salze, über dieselben, **Muspratt** XLI, 211.
Seerabt, über die Zusammensetzung des Blutes in demselben, **Becquerel u. Rodier** XLI, 350.
Siemens, über das Selenmercaptan XL, 503.
Silber, über das Atomgewicht desselben, **Erdmann** XL, 252.
Silicate, über dieselben, **Laurent** XL, 374.
Skolezit, über die Zusammensetzung desselben, **Riegel** XL, 317. Analyse desselben, **Gibbs** XLII, 458.
Sodagehalt, Auffindung desselben in der rohen Pottasche, **Pagenstecher** XLII, 137.
Sorby, über den Gehalt an Schwefel und Phosphor in verschiedenen Feldfrüchten XLI, 140.
Soubeiran, über das Pektin XLI, 309.
Stärke, über Anwendung des kaustischen Kali's zur Unterscheidung der verschiedenen Arten derselben und Bestimmung des Verhältnisses in den Gemischen, **Mayet** XL, 435.
Stass, über das Acetal XL, 340.
Steatit, über die Zusammensetzung desselben, **Hermann** XL, 17.
Steinkohlen Ungarns in chemisch-technischer Beziehung, **Nendtvich** XLI, 8. XLII, 365.
Steinsalzablagerung bei Stassfurth, über dieselbe und über das Vorkommen des Boracits als Gebirgsart im dortigen Steinsalzgebirge, **Karsten** XL, 310.

Stickoxyd, über das Verhalten desselben zum Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Jod, Brom und Chlor, Schönbein XLI, 225.

Stickstoff, über die denselben enthaltenden Verbindungen, Laurent XL, 65. Ueber ein neues Verfahren, denselben in den organischen Substanzen zu bestimmen, Péligot XLI, 122. *-haltige Verbindungen*, über die Zusammensetzung der organischen, Laurent XL, 400.

Stilbit, Analyse desselben, Riegel XL, 317. Blum u. Delffs XL, 318.

Strecker, über Barreswill's Trennungsmethode des Kobalts vom Mangan XL, 504.

Struve, s. Döpping u. Fritzsche.

Svanberg, über die Zusammensetzung des Guss- und Stabeisens XL, 232.

T.

Talkerde, über das Atomgewicht derselben, Scheerer XL, 370.

Tantal, über das Atomgewicht desselben, Hermann XL, 477. *Tantal* und *Niobium*, Bemerkungen über die Atomgewichte derselben, Hermann XL, 477.

Tantalit, über dessen Vorkommen in der Umgebung von Limoges, Damour XLII, 451.

Terpentinöl, über dasselbe, Cailliot XLII, 233.

Theobromin, über dasselbe, Glasson XLI, 92.

Thermen, s. Mineralquellen.

Thierchemie, Untersuchungen aus derselben, Liebig XL, 348.

Thomson, über Pegmin und Pyropin XL, 63.

Thonerde, natürliche schwefelsaure, über dieselbe, Herapath XL, 234. *-gehalt* der Pflanzen, über denselben, Fürst Salm-Horstmar XL, 303. *-gehalt* der Pflanzenaschen, über denselben, Wittstein XL, 254. *-silicat*, über ein wasserhaltiges, von Montmorillon, Damour u. Salvétat XLII, 454.

Thymianöl, über die Zusammensetzung desselben, Doveri XLI, 318.

Titan, über das Aequivalent desselben, Pierre XLII, 65. Ueber eine neue Chlorverbindung desselben und einige andere Verbindungen dieses Metalles, Ebelmen XLII, 70.

Trinkwasser, über ein neues Verfahren, aufgelösten doppelt-kohlensauren Kalk qualitativ und selbst annähernd quantitativ nachzuweisen, Dupasquier XLI, 94.

Tolubalsam, über denselben, Kopp XLI, 326.

U.

Ueberchromsäure, s. Chrom.

Uebermangansäure, über einige Reactionen derselben, Schönbein XLI, 228.
Unorganische Stoffe, über die Vertheilung derselben in den einzelnen Theilen der Pflanzen, Rammelsberg XLI, 84.
Uran, über das Atomgewicht desselben, Péligot XLI, 398.
Uranotantal u. *Ilmensäure*, über dieselben, Rose XLI, 220. S. auch Samarskit.

V.

Valeriansäure, über Darstellung derselben, Aschoff XL, 183. Ueber die Zersetzung derselben durch den galvanischen Strom, Kolbe XLII, 311.
Vegetabilien, über die gallertartigen Stoffe derselben, Frémy XLII, 18.
Vegetation, Beobachtungen über einige Thatsachen in Betracht derselben, Persoz XLI, 454.
Verdauung, statische Untersuchungen über dieselbe, Boussingault XL, 142.
Vergoldung, galvanische, Beiträge zu derselben, Max. H. v. Leuchtenberg XLI, 235. S. auch Quecksilbervergoldung.
Vergolden, s. Versilbern.
Versilbern, kolossale magneto-elektrische Maschine zu demselben, Hamel XLI, 244.
Verwandtschaftsäusserungen, über eigenthümliche, Millon XL, 362.
Völcknerit, über denselben, Hermann XL, 12.
Völcker, über das Vorkommen des Mannits in Queckenwurzeln XL, 254.
Vry, de, über Darstellung der Cyanursäure XL, 498.

W.

Wackenroder, Analyse des Nickelarsenikglanzes XL, 318.
Wagner, über die Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol XL, 448.
Wallnussasche, über die Zusammensetzung derselben, Glasson XLI, 91.
Wasserstoffsäuren, über die Einwirkung derselben auf die Sauerstoffsäuren, Leconte XLII, 379.
Weber, über die Bestimmung der Magnesia durch phosphorsaures Natron und die der Phosphorsäure durch Magnesia XLII, 206.
Weinsaures Antimonoxyd, über die Krystallform desselben, de la Provostaye XLI, 392.
Weissenburg, Analyse des Mineralwassers zu, Fellenberg XLII, 467.
Wetherill, über die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure XLII, 247.
Wiedemann, neue Zersetzungsproducte des Harnstoffes XLII, 255.
Wille, chemische Analysen einiger nickelhaltiger Hüttenproducte XLII, 189.

Williamson, über das Ozon, Lit. XL, 192.
Wismuthoxyd, Kali und Weinsäure, Verbindung derselben, Schwarzenberg XLI, 281.
Wittstein, über den Thonerdegehalt der Pflanzenaschen XL, 254.
Wolframmetall, über die Krystallform und chemische Zusammensetzung der natürlichen und künstlichen Verbindungen desselben, Kerndt XLII, 81.
Wolframsaure Salze, über dieselben, Laurent XLII, 116.
Wolframsaures Ammoniak, über die Krystallform desselben, Kerndt XLI, 190.
Wurtz, über die Schwefelphosphorsäure und das Phosphoroxychlorür XLII, 209.

X. Y.

Xanthelen, über dasselbe, Zeise XL, 295.
Xanthogensaures Kalt, über die Einwirkung des Jods auf dasselbe, Desains XLII, 292.
Ytterotantal von Ytterby in Schweden, über die Zusammensetzung desselben und über die Natur der in demselben enthaltenen metallischen Säure, Rose XLII, 143.

Z.

Zeise, über die Einwirkung des Jods auf das Kali-Methyloxyd-Sulphocarbonat, nebst Bemerkungen über das ölartige Product, welches man bei der Bereitung des xanthogensauren Kupferoxyduls erhält XL, 292. Ueber das specif. Gewicht des Methyloxyd-Sulphocarbonats XL, 503. Bemerkungen über das Carotin XL, 297.
Zeolithe, Zusammensetzung einiger, Riegel XL, 317.
Zink, metallisches, Verhalten desselben gegen Quecksilberlösungen, Rose XL, 308.
Zinkoxyd, über das reine und das kohlensaure, Lefort XLI, 126.
Zinngehalt baierischer Mineralwässer, Buchner XL, 442.
Zinn, Trennung desselben vom Antimon, Rose XLI, 221.
Zirkon aus Litchfield, Analyse desselben, Gibbs XLII, 458.
Zucker, über die Wirkung desselben auf die Zähne, Marchand XL, 371. Wirkung desselben auf Galle XL, 118. Zucker und Melasse, Aschenanalysen derselben, Richardson XLII, 319. *-arten*, über eine analytische Eigenschaft der geistigen und Milchsäure-Gährung und ihre Anwendung zur Kenntniss derselben, Dubrunfaut XLII, 418.
Zündhütchen, Fabrication derselben mit Schiessbaumwolle, Pelouze XL, 208.

Literarischer Anzeiger.
1848. № I.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *R. F. Marchand*, beigeheftet. — Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite, oder deren Platz, 1½ Ngr.

Deutsche Eisenbahnschienen-Compagnie.

Gesammtes Aktienkapital: 2 Millionen Thaler Courant.
In 10,000 Aktien, à 200 Thaler Ct. oder 350 fl. rhein.

Zweck:
Schienenfabrikation zum deutschen Eisenbahnbau.

BEKANNTMACHUNG.

Die *Deutsche Eisenbahnschienen-Compagnie* verfolgt ihren nationalen Zweck mit allen erforderlichen Garantien des Gedeihens. Ihre kolossalen Werke bei *Neuhaus* sind grossentheils vollendet; ihre Eisenerzeugung ist im Gang und über tausend Arbeiter sind in ihren Werkstätten und in den Kohlen- und Eisenbergwerken, welche jene mit den Rohstoffen versorgen, in Thätigkeit. Was im Jahre 1845 blosser Entwurf war, ist ausgeführt; was damals Plan gewesen, ist zur That geworden.

Wir danken dies den Männern, welche vor zwei Jahren, auf unsere Einladung hin, mit patriotischem Muthe sich uns anschlossen, um ein Werk ins Leben zu rufen, dessen Schwierigkeiten jeder Verständige zum Voraus ermessen konnte. Jene patriotischen Kapitalisten ärndten nun den Lohn ihres Muthes und Vertrauens in zweifacher Weise. — Sie werden nicht nur bald in einem ihre Erwartungen übertreffenden Maase ihre Aktienrente erweitert sehen als Theilhaber der grossen merkantilen Erfolge, über welche unsere Werke gebieten, sondern auch die Anerkennung jedes Vaterlandsfreundes geniessen und sich des Bewusstseyns erfreuen, dass sie thatkräftig dazu beigetragen haben, das öffentliche Wohl zu fördern, indem sie, da unser Geschäftszweck die grossartigste *deutsche Eisenerzeugung* ist, die Tributpflichtigkeit deutscher Gewerbe

an das Ausland verringern und künftig unserm Volke Millionen seines Geldes erhalten, welche für Eisen und Eisenbahnschienen jährlich in die Fremde geschickt werden. Ueber *fünfundvierzig Millionen Thaler* (unglaublich scheint's und doch ist es so!) gingen blos in den letzten zehn Jahren für Eisen und Eisenbahnschienen über die deutschen Grenzen, — sie wurden von der Nation *weggeworfen* für fremde Fabrikate, deren Rohstoffe die deutsche Erde in so unerschöpflicher Menge verbirgt, dass wir nicht blos uns, sondern noch die halbe Welt damit versorgen können, *sobald* wir mit dem rechten Willen die rechten Mittel vereinigen. Und *wozu* haben jene fort und fort für fremdes Eisen vergeudeten Millionen *gedient?* Wozu anders, als uns *ärmer*, folglich wehrloser zu machen gegen die ewigen Feinde unsers gewerblichen Wohls; wozu anders, als um neue Glieder an die Kette zu schmieden, mit welcher der Werkmann für die Welt, der industriegewaltige und spekulative Britte, Deutschlands Volk, trotz dem Zollverein und trotz den Zollcongressen, nicht viel weniger drückend knechtet, als einst der Korse mit seinem Schwerte. Wir haben es ja gesehen und sehen es noch alle Tage, dass, während die Tonnen Goldes hinausziehen in die Fremde für *Das*, was wir *selbst* machen können, um *fremde* Arbeiter zu ernähren, deutsches Volk daheim darben muss und deutscher Fleiss, zur Arbeitslosigkeit verdammt, im Elend verkümmert.

Patriotisch-vereinte Kräfte haben unser Werk aufgerichtet, dessen Nothwendigkeit jeder Vaterlandsfreund lange vorher schon eingesehen hatte. Jeder Aktionair hat seinen Theil daran, dem grossen wie dem kleinen gebührt Lob und Beifall, ein Unternehmen gefördert zu haben, dessen nächster Zweck es ist, Grenzen zu setzen der Befürchtung: — der deutsche Eisenbahnbau aus *fremdem* Eisen werde allmählig der Nation ihre baaren Cirkulationsmittel entziehen und zum Nachtheil des Ackerbaues und der Industrie und des Handels den Zinsfuss auf eine unerträgliche Höhe treiben. Jeder Theilhaber an unserm Werke hat sich aber auch einen Theil *des* Verdienstes zuzurechnen, dass wir die auf dem Schauplatz unsers Wirkens, in dem Schoos des Gebirgs, bisher fast unbenutzt und unbeachtet begraben gewesenen Schätze an den Tag gehoben und zur Quelle dauernden Erwerbs gemacht haben für mehr als tausend arme, bedürftige, arbeitsame Menschen.

So Vieles ist schon geschehen; so Vieles ist schon gewirkt worden durch unsern Verein während der zwei Jahre seines Bestehens. — Doch so viel es auch schon sey, so dürfen wir uns doch nicht verhehlen, dass *dadurch* die uns gesetzte Aufgabe ihre *vollständige* Lösung noch *nicht* erhalten hat. Um diese Aufgabe — sie ist uns gleichsam unter den Händen gewachsen — vollkommen auszuführen, ist vor allem Andern eine so ausgedehnte Entwickelung und *Erweiterung der Produktionskraft* unserer Anlagen zu wünschen, als der ihnen zu Gebote stehende *Reichthum an Rohstoffen* irgend gestattet. — Dieser Reichthum, er hat sich durch die erhaltenen neuern Aufschlüsse über unsere Erzlagerstätten in der That so massenhaft, ja so ungeheuer gross gestaltet, dass, *sobald uns die neueröffneten* Kohlengruben unterstützen, durch unsere

Werke Deutschland mit allem Eisen versorgt werden kann, welches jetzt aus der Fremde zugeführt wird und jährlich mit baaren Millionen dem Ausland bezahlt werden muss. — Man erwäge: Der Ertrag einer *einzigen* unserer *Erzlagerstätten* ist auf 20 *Millionen Centner* Eisen amtlich geschätzt worden!

Zur Erreichung eines für ganz Deutschland so wichtigen Zweckes und um die uns angetragenen *grossen Schienenlieferungen auch ausführen zu können*, wollen wir der *Entwickelung* unserer Etablissements einen beschleunigten Gang geben und zu *diesem Behuf weitere Kapitalbetheiligungen* zulassen, die, gleich jenen der ersten Unterzeichner, *alle Vortheile* aus dem nun festbegründeten Unternehmen mitgeniessen sollen.

Es ist in unserm Statut vom 15. März 1845 für eine künftige Vermehrung und Erweiterung unserer Werke durch geeignete Bestimmungen vorgesorgt worden. Doch im *jetzigen* Fall ist es nicht nöthig, auf dieselben zu rekurriren, weil den neuen Kapitalbetheiligungen, zu welchen wir einladen, schon durch den Umstand hinlänglich Raum gegeben ist, dass wir *bereits früher* für den vorliegenden Zweck einen bedeutenden Theil unserer Aktien ausdrücklich *reservirt* haben. Eine *Vermehrung* unsers ursprünglichen *Kapitals* wird daher *eben so wenig* nöthig, als eine neue Aktienkreirung, und die Maasregel beschränkt sich darauf,

Denjenigen, welche sich noch bei unserm patriotischen und gewinnreichen Unternehmen betheiligen wollen, von den reservirten Stammaktien so viele zu überlassen, als der Zweck, der damit erreicht werden soll, erheischt.

Es geschieht dies (den älteren Aktionairs bei dem Aktienbezug den Vorzug einräumend) unter folgenden

Bedingungen.

§. 1.

Jeder *neue Aktionair*, d. h. jeder Käufer von reservirten Stammaktien, wird *Theilhaber unserer Gesellschaft* mit denselben Rechten und unter den nämlichen Bedingungen, wie sie durch die statutarische Bekanntmachung vom 15. März 1845 (welche wir Jedem, der sie verlangen wird, zusenden) festgestellt sind. Er hat folglich gleichen Antheil am Eigenthum und Gewinn der Gesellschaft und geniesst ungeschmälert alle Vortheile, welche den ersten Aktionairs zustehen.

§. 2.

Jede *Bestellung* von Stammaktien muss an die *DEUTSCHE EISENBAHNSCHIENEN-COMPAGNIE direkt* gerichtet seyn; die *Zahlung* der *Aktien-Beträge* hingegen kann, nach Willen und Bequemlichkeit der Auftraggeber, entweder bei der Compagnie selbst, oder

für Rechnung derselben bei soliden *Bankhäusern* baar gemacht werden. Auch werden Zins tragende und Cours habende deutsche Staatspapiere und Eisenbahnaktien zum Tagescours in Zahlung angenommen.

§. 3.

Die reservirten Stammaktien sind *au porteur* und für den *Betrag* von 200 Thlr. Courant oder 350 fl. rhein. ausgefertigt. Die jetzige Ausgabe derselben geschieht, inclusive der verfallenen Coupons, zu 240 *Thlr. Courant* oder 420 fl. rhein. per Stück. — Es ist folglich, *unter Abrechnung* der *verfallenen* zweijährigen *Zinsen,* für jede Aktie die *Summe* von 385 *fl. rhein.* oder 220 *Thlr. Courant* zu entrichten, und hat dafür der Käufer noch den laufenden Zins vom 31. März dieses Jahres an zu geniessen.

§. 4.

Unsere Aktien *ertragen* 1) einen *festen Zins* von 5 *Procent* und 2) eine *veränderliche Dividende.*

Der *Jahreszins von fünf Procent* kann mittelst der den Aktien beigegebenen 40 *Coupons,* nach dem Willen der Aktieninhaber, entweder bei unserer *Hauptkasse,* oder bei den *Bankhäusern:* H. H. *B. Metzler sel. Sohn & Cons.* in Frankfurt a/M., *Anhalt & Wagener* in Berlin und *Joh. Lorenz Schäzler* in Augsburg, an jedem 31. März mit 10 Thlr. Courant oder 17 fl. 30 Kr. rhein. spesenfrei erhoben werden.

Die *Dividenden* werden auf die *nämliche* Weise erhoben. Sie sind *veränderlich* und ihre Grösse hängt vom Ertrage des Geschäfts ab. Halten sich die Schienenpreise auf ihrem gegenwärtigen Standpunkte (und es ist bei dem noch wachsenden Schienenbedarf *eher* an ein *Steigen,* als an ein Fallen zu denken), so muss eine Dividende von mindestens *Zwölf Procent* ausfallen, weil die Compagnie Schienen guter Qualität (für welche gegenwärtig Lieferungspreise von $8^{3}/_{4}$ bis *neun* Gulden (etwa 5 Thlr. Ct.) per Centner bestehen) zu *sechs* Gulden den Centner zu fabriziren im Stande ist. *Wir werden also an unsern Fabrikationspreisen mehr als vierzig Procent gewinnen.* — Ueberdies werden die Geschäfte der Compagnie durch die glückliche Lage ihrer Werke noch besonders begünstigt. Dem Hauptetablissement bei *Neuhaus,* welches *in der Mitte* der reichen dortigen Steinkohlenfelder und Gruben erbaut und bedient ist von unerschöpflichen Lagerstätten edler und reicher Erze, aus welchen die *besten* thüringer Eisensorten seit langer Zeit hergestellt werden, ist die billigste Beschaffung guter Rohstoffe accordmässig auf ein halbes Jahrhundert gesichert. — *Frei* von *Konkurrenz* (auf einem Rayon von 4000 Quadratmeilen, einer Seits bis Oberschlesien, anderer Seits bis zum Niederrhein hin besteht zur Zeit ausser dem unsrigen *kein* Werk für grossartige Schienenfabrikation), gelegen in der *Mitte* Deutschlands, im Centrum des deutschen *Eisenbahnnetzes* (der Bahnhofplatz eines nach Neuhaus abgesteckten Zweiges der Werrabahn, deren Bau gesichert ist, stösst unmittelbar an die Werke der Compagnie), zudem in der Nähe der grössten deutschen *Wasserwege* (der *Main* und der *Ludwigskanal* sind nur einige Stunden ent-

fernt), beherrscht das Etablissement, durch die *wohlfeilste Verfrachtung* seiner Fabrikate begünstigt, einen weiten Markt, und an Absatz kann es ihm bei der Entwickelung des Eisenbahnnetzes in Deutschland so wenig in der Gegenwart, als in der Zukunft gebrechen.

Unsere Einrichtungen, bei welchen, wie sich dies von selbst versteht, die neuesten und erprobtesten Manipulations-Verbesserungen, wie solche auf den bestgeleiteten englischen und belgischen Werken Anwendung haben, Eingang finden, sind jetzt so weit vollendet, dass noch vor Schluss dieses Jahres die Schienenfabrikation beginnen wird. Der *erste Hochofen*, deren gegenwärtig *vier*, berechnet auf eine *jährliche* Erzeugung von 300,000 *Ctr.*, erbaut sind, ist bereits in vollem Betrieb, und der zweite wird im nächsten Frühjahr angeblasen. — Ein einträgliches Nebengeschäft wird unsere *Maschinenfabrik* werden, und solche unsere Rente vergrössern. Sie ist auf das Beste eingerichtet, wird unter tüchtiger Leitung auf das Thätigste betrieben, und beschäftigt mit ihren succursalen Werkstätten, den Giessereien, Kesselschmieden etc. etc., bereits über 100 Arbeiter. Sie fertigt gegenwärtig unsern eigenen grossen Bedarf an Maschinen aller Art, namentlich Dampfmaschinen bis zur Grösse von 250 Pferden, Walzwerke etc. und wird späterhin auch den Lokomotivenbau für diejenigen Bahnen übernehmen, denen wir die Schienen liefern.

§. 5.

Bei der Bestellung von Aktien *steht es frei*, sich zu erklären, *ob* man die *Aktienbeträge sofort auf einmal* entrichten wolle, *oder* ob man es *vorziehe*, sie in *zehnprocentigen Monatsraten* allmählig abzuführen. Im *ersteren* Falle treten die Aktionairs *sofort*, im letztern aber erst *nach* der *Voll*zahlung in den *Zinsgenuss* ein, und die *inzwischen* aufgelaufenen Zinsen müssen von den Bestellern nachgezahlt werden.

Hildburghausen, 25. November 1847.

DIE DIREKTION
der deutschen Eisenbahnschienen-Compagnie.
J. Meyer.

Bei J. G. Engelhardt in Freiberg ist so eben nunmehr vollständig erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Joh. Carl Freiesleben
(Sächs. Berghauptm.)
vom Vorkommen der
Silbererze in Sachsen.
Aus dessen Nachlasse herausgegeben von C. H. Müller.
2 Abthlgen. gr. 8. geh. 2 Thlr.
(Des Mag. f. Oryktogr. v. Sachsen 13. u. 14. Heft.)

Früher ſind von demſ. Verf. erſchienen:

Die ſächſ. Erzgänge in localer u. ſyſtemat. Reihenfolge. 3 Hefte. 2 Thlr. 15 Gr.

Vom Vorkommen der **brennbaren Foſſilien** in Sachſen. 1 Thlr. 10 Gr.

Vom Vorkommen der **Gold- u. Queckſilbererze** in Sachſen. 24 Gr.

So eben iſt erſchienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Fournet, J., Prof., die *Metamorphose der Gesteine,* nachgewiesen in den westlichen Alpen. A. d. Französ. übers. v. Vogelgesang. Mit Vorwort v. Prof. B. Cotta. Mit 1 Taf. Abbild. gr. 8. Freiberg, J. G. Engelhardt. geh. $^2/_3$ Thlr.

Von

Großallmeroder Schmelztiegeln

aller Art unterhalte ich ſtets ein vollſtändiges Lager und ſichere prompte und billige Bedienung zu.

Gottlieb Wagner
in Großallmerode in Heſſen.

In unſerm Verlage erſchien ſo eben:

Rammelsberg, C. F., Dr. u. Prof. an der Univerſität zu Berlin, drittes Supplement zu dem Handwörterbuche des chemiſchen Theils der Mineralogie; auch unter dem Titel: Repertorium des chemiſchen Theils der Mineralogie. 3s Heft. geh. 1 Thlr.

Dieſes, die Fortſchritte der Wiſſenſchaft in den Jahren 1845 bis 1847 umfaſſende Heft iſt eine Fortſetzung folgender Werke deſſelben Verfaſſers:

Handwörterbuch des chemiſchen Theils der Mineralogie, in 2 Abtheilungen. A—Z. geh. 4 Thlr.

Erſtes Supplement dazu, oder des Repertoriums 1s Heft. 1841—1843. geh. 1 Thlr.

Zweites Supplement, oder des Repertoriums 2s Heft. 1843 bis 1845. geh. 1 Thlr.

Dieſe Werke zuſammen bilden ein vollſtändiges Handbuch der Chemie der Mineralkörper.

Lüderitz'ſche Verlags-Buchhandlung in Berlin.

Bei C. Anton in Halle iſt ſo eben erſchienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Glocker, E. F., *generum et specierum mineralium* secundum ordines naturales digestorum *Synopsis.* 8. maj. cart. Preis 2 Thlr. 10 Sgr.

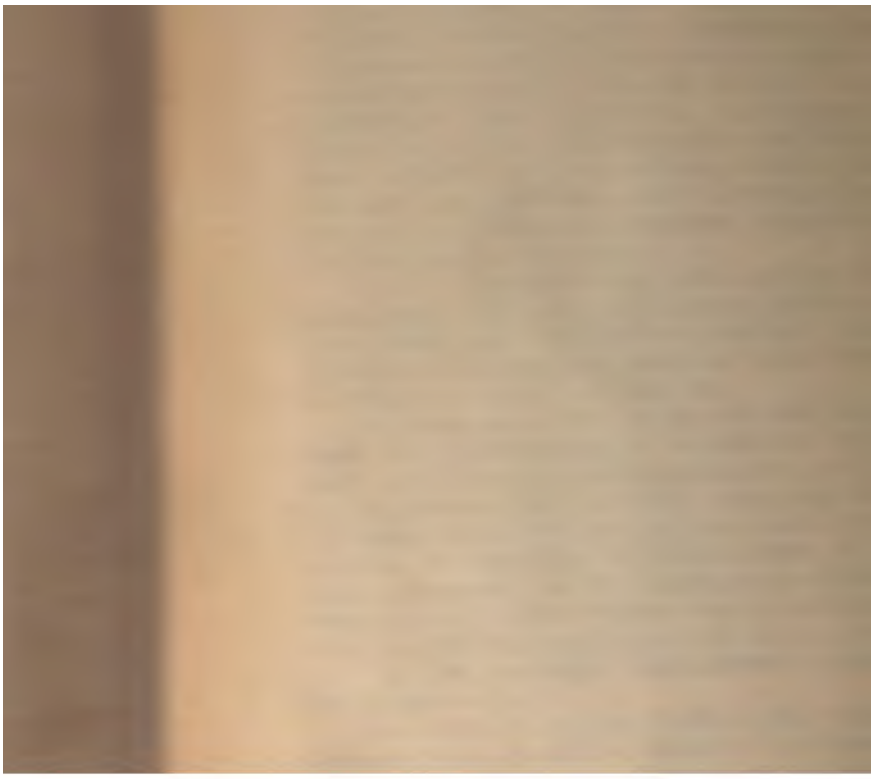
Vereinfachte Zusammenstellung eines wirkenden Dampfmaschinenmodells, zur leichteren Erklärung für den Schulgebrauch.

Die Modelle zur Erläuterung der Dampfmaschinen hatten bis jetzt den Mangel, daß, dieselben ganz von Metall gefertigt, die innere Wirkung des Dampfes, dessen verschiedene Ein- und Ausgänge, wie das Wechseln der Ventile nicht sichtbar zu beobachten war; dieselben mit Glascylindern versehen, demnach nicht auseinander zu nehmen, und durch die vielen Ein- und Ableitungsröhren, Ventile, Pumpen ꝛc. zur Erläuterung sehr verwickelt und oft das In-Wirkungsetzen des Modells durch die viele Nachhülfe mit Oelzugabe und Reinigen sehr erschwert, und nur ganz praktischen Händen anvertraut werden mußte, wodurch viele Unkosten für Herstellung, Reparatur, kostspieliges Feuerungsmaterial ꝛc. entstanden. —

Der Preis solcher Modelle, welche natürlich, um dem Zweck zu entsprechen, sehr gut in allen Theilen gearbeitet sein mußten, war auch für viele Lehranstalten zu bedeutend, wodurch bei der Unterrichts-Erklärung über Dampf ein solches Modell mit diesen Verbesserungen noch zu wünschen war.

Bei vorliegendem Modelle sind alle diese Mängel beseitigt, indem die Zusammensetzung die einfachste und daher sehr zweckmäßig zum Unterrichte und Schulgebrauche ist; der Cylinder und das Schieberventil sind von Glas, welche doch nicht leicht dem Zerbrechen unterworfen sind und daher auch keiner Reparatur bedürfen, die Wechselung des Schieberventils auf die einfachste Weise abzunehmen, um das Eindringen der Dämpfe über und dann unter den Kolben drückend daran zu erklären, so wie die excentrische Wirkung vom Schwungrade auf das Deutlichste sichtbar, das gut angebrachte Sicherheitsventil leicht abzunehmen und vorzuzeigen ist. —

Das Füllen des kupfernen Kessels ist sehr einfach; auf diesem steht unmittelbar der gläserne Cylinder so, daß nicht durch lange Leitungsröhren die Lutirung erschwert ist, und wird durch eine kleine Weingeistlampe erhitzt oder das Maschinchen in Bewegung gesetzt. — Die Geschwindigkeit, womit das Maschinchen von selbst geht, ist überraschend, und man kann dennoch bei dem Gange genau das Ein- und Ausströmen der Dämpfe, so wie deren Wirkung verfolgen. Ein solches Modell, dauerhaft und elegant gearbeitet, ist 14″ hoch, hat 5″ Durchmesser und kostet nur 30 Thlr. bei

J. W. Albert,
mechanisches, optisches Institut in Frankfurt a/M.

Druck von Philipp Reclam jun. in Leipzig.